



**Rute Flávia Mpiana Correia Chaves**

*Licenciatura em Conservação e Restauro*

**Cerâmicas Medievais e Modernas de  
Azamor (Marrocos) – Análise textural,  
mineralógica e química**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Ciências da Conservação

Orientador: Doutor António Manuel Monge Soares,  
Investigador Principal, Instituto Superior  
Técnico, Universidade de Lisboa

Co-orientadores: Doutor André Teixeira, Professor Auxiliar,  
Faculdade de Ciências Sociais e Humanas,  
Universidade Nova de Lisboa.  
Dr<sup>a</sup>. Augusta Lima, Professora Assistente,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia,  
Universidade Nova de Lisboa.

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria João Seixas de Melo

Arguente: Prof. Doutor João Paulo Pereira de Freitas Coroado

Vogal: Prof. Doutor António Manuel Monge Soares



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Outubro de 2015**





**Rute Flávia Mpiana Correia Chaves**

*Licenciatura em Conservação e Restauro*

**Cerâmicas Medievais e Modernas de  
Azamor (Marrocos) – Análise textural,  
mineralógica e química**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Ciências da Conservação

Orientador: Doutor António Manuel Monge Soares,  
Investigador Principal, Instituto Superior  
Técnico, Universidade de Lisboa

Co-orientadores: Doutor André Teixeira, Professor  
Assistente, Faculdade de Ciências Sociais e  
Humanas, Universidade Nova de Lisboa.  
Dr<sup>a</sup>. Augusta Raquel Ferreira Moniz Lima,  
Professora Assistente, Faculdade de Ciências  
e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria João Seixas de Melo

Arguente: Prof. Doutor João Paulo Pereira de Freitas Coroado

Vogal: Prof. Doutor António Manuel Monge Soares



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Outubro de 2015**

# **Cerâmicas Medievais e Modernas de Azamor (Marrocos)**

## **- Análise textural, mineralógica e química**

Rute Flávia Mpiana Correia Chaves

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa, 2015

### **COPYRIGHT**

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

À D. Ana Correia porque me ensinou a não temer o desconhecido.

Ao Dr. José Correia, pela herança da história, arte e património.

Ao Doutor António Monge Soares, pelo exemplo, alegria e orientação.

À Dr.<sup>a</sup> Jacinta Bugalhão, pelo primeiro contacto com o Museu Nacional de Arqueologia e porque me levava para a escola no 5º e 6º ano do ensino básico.

Ao Dr. António Carvalho, pela confiança depositada.

Aos Dr.<sup>a</sup> Augusta Lima, Dr.<sup>a</sup> Margarida Santos, Doutor André Teixeira, Doutor Nuno Leal, Doutor João Coroado e Doutora Márcia Vilarigues.

A todas os apoios e apoiantes da FCT-UNL, MNA, CHAM e IECN.

À equipa da expedição e acolhimento em Marrocos.

A todos os colegas que comigo caminharam nestes breves mas longos anos de curso.

Aos manos e amigos, porque me distraíram!

E ao Tito Correia Chaves, meu querido marido,  
que com todo o amor me ombreia, com toda a paciência.



# **Cerâmicas Medievais e Modernas de Azamor (Marrocos)**

## **- Análise Textural, Mineralógica e Química -**

**R. Chaves**

### **RESUMO**

Entre 2008 e 2011 foi recuperado, por uma missão arqueológica portuguesa na cidade de Azamor (Marrocos), um vasto conjunto de artefactos cerâmicos. Estes foram divididos em dois grupos cronológicos distintos: o medieval (séculos XIV-XV), constituído principalmente por despejos de uma unidade de produção oleira, e o moderno (séculos XVII-XVIII), constituído por fragmentos recuperados em vários contextos domésticos.

O presente trabalho é um estudo arqueométrico de 17 fragmentos cerâmicos representativos de todo o espólio. Consiste na caracterização textural, mineralógica e química das pastas e vidrados, tendo por fim determinar se a fonte de matérias-primas e as técnicas de produção se mantiveram as mesmas em ambos os períodos cronológicos.

Foi feita a observação à lupa binocular e uma análise petrográfica (lâminas delgadas) dos fragmentos cerâmicos com o objetivo de caracterizar a textura da matriz cerâmica e de identificar os componentes mineralógicos e a sua distribuição espacial. Estas análises foram complementadas por análises de difração de raios X (difração de pós) e microscopia Raman. Para a caracterização química das pastas e vidrados utilizou-se a micro-fluorescência de raios X dispersiva de energias.

Os resultados indiciam que, a nível textural, designadamente no que se refere à coesão e porosidade da pasta e à quantidade de elementos não-plásticos, os dois grupos cerâmicos se assemelham bastante. Também são muitas as semelhanças quer a nível mineralógico, tendo sido identificados predominantemente quartzo, calcite, feldspato, gehlenite e piroxena, quer a nível químico, revelando a composição comum de pastas calcíticas. Foi ainda possível estimar uma temperatura de cozedura acima dos 800-950°C para as cerâmicas dos dois grupos. Os vidrados analisados apresentam as características de vidrados plúmicos verdes, coloridos com Cu e Fe. Assim, existe uma forte probabilidade de que as fontes de matérias-primas e técnicas de produção empregues em Azamor sejam as mesmas, em ambos os períodos cronológicos.

**Palavras-Chaves:** Azamor, Microscopia Óptica, Microscopia Petrográfica,  $\mu$ FRX-DE, DRX, Microscopia Raman





## ABSTRACT

A wide set of ceramic artefacts was recovered by a Portuguese archaeological mission at the town of Azemmour (Morocco), between 2008 and 2011. The ceramics can be divided into two distinct chronological groups: a medieval group (14<sup>th</sup>-15<sup>th</sup> centuries), mainly composed by refuse of a potter production unity, and a modern one (17<sup>th</sup>-18<sup>th</sup> centuries) composed by shards recovered at several domestic contexts.

The present work is an archaeometric study of 17 selected samples representative of the entire set. It consists in a textural, chemical and mineralogical characterization of ceramic pastes and glazes, in order to determine if the source of raw materials and production techniques remained the same in both chronological periods.

An optical magnifying glass observation supplemented by a petrographic analysis (thin section) of the ceramic fragments was made in order to characterize the texture of ceramic matrix identifying the mineralogical components and their spatial distribution.

These analysis were complemented by X-ray diffraction (powder diffraction), and Raman microscopy. Micro energy dispersive X-ray fluorescence was used for the chemical characterization of the ceramic pastes and glazes.

At textural level, the results indicate that, concerning the cohesion and porosity of the paste and the amount of non-plastic elements, the two ceramic groups are very similar. There are also many similarities at mineralogical level being quartz, calcite, feldspar, pyroxene and gehlenite the minerals predominantly identified, while chemical analysis also reveal the common composition of calcitic pastes. It was also possible to estimate a firing temperature above 800-950°C for the two ceramics groups. The analyzed glazes exhibit the characteristics of a green lead rich glaze, colored by Cu and Fe. Thus, there is a strong probability that the sources of raw materials and production techniques employed in Azemmour are the same in both chronological periods.

**Keywords:** Azemmour, Optical Microscopy, Petrographic Microscopy,  $\mu$ -EDXRF, XRD, Microscopy Raman



## **DIVULGAÇÃO**

O presente trabalho ou partes dele resultaram já em objeto de divulgação:

Rute Correia Chaves, Augusta Lima, Márcia Vilarigues, Nuno Leal, João Coroadó, André Teixeira, Azzeddine Karra and António M. Monge Soares. Medieval and modern ceramics from Azammour (Morocco): textural, mineralogical and chemical analysis. Poster presented at EMAC – 13th European Meeting on Ancient Ceramics, Athens, Greece, 24-26 September 2015.

Rute Correia Chaves, Augusta Lima, Márcia Vilarigues, Nuno Leal, João Coroadó, André Teixeira, Azzeddine Karra e António M. Monge Soares. Cerâmicas medievais e modernas de Azamor (Marrocos): Análise textural, mineralógica e química. Poster apresentado na NEI - Noite Europeia dos Investigadores 2015, Museu Nacional de História Natural e da Ciência, Lisboa – Portugal, 25 de Setembro de 2015.

Rute Correia Chaves. Conservação e Restauro de Cerâmica Arqueológica em Marrocos. Poster apresentado no Festival IN 2015 – Inovação e Criatividade, (FIL) Feira Internacional de Lisboa, Lisboa – Portugal, 23 de Abril de 2014.

Rute Correia Chaves. Conservação e Restauro de Cerâmica Arqueológica em Marrocos. Comunicação oral apresentada na 3ª edição do Dia do Investigador no MNA, Museu Nacional de Arqueologia, Lisboa – Portugal, 12 de Janeiro de 2015.

Rute Correia Chaves. Conservação e Restauro de Cerâmica Arqueológica em Marrocos. Poster apresentado na NEI - Noite Europeia dos Investigadores 2014, Museu Nacional de História Natural e da Ciência, Lisboa – Portugal, 26 de Setembro de 2014.



# ÍNDICE

	Pág.
1. Introdução .....	1
2. Materiais e Métodos .....	5
2.1. Os Fragmentos Cerâmicos .....	5
2.2. Caracterização Textural .....	7
2.3. Caracterização Mineralógica.....	8
2.4. Caracterização Química .....	10
3. Apresentação e Discussão de Resultados.....	13
3.1. Cerâmicas Medievais .....	15
3.2. Cerâmicas Modernas .....	19
3.3. Comparação entre as Cerâmicas dos Dois Períodos Cronológicos.....	21
Conclusão .....	29
Referências Bibliográficas .....	31
Anexos.....	33
Anexo A: Fragmentos em Estudo com Respetivas Secções Transversais Polidas e Lâminas Delgadas.....	35
Anexo B: Processo de Preparação das Amostras para Análise .....	39
Anexo C: Resultados das Análises Textural, Mineralógica e Química .....	43
C.1: Resultados da Análise Textural .....	43
C.2: Resultados da Análise Mineralógica .....	47
C.3: Resultados da Análise Química dos Padrões de Argila.....	51
Anexo D: Intervenção de Conservação e Restauro de Cerâmicas Arqueológicas de Azamor .....	53
D.1: Diagnóstico e Metodologia de Intervenção .....	53
D.2: Exemplo do Processo de Dessalinização de uma Peça.....	63
Referências Bibliográficas usadas nos Anexos .....	65



## ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1.1	A) Zonas com forte presença portuguesa em Marrocos a partir do séc. XV; B) Ilustração da cidade de Azamor em 1572.....	1
Figura 1.2	Antigo forno de produção oleira a sul da medina, Azamor .....	2
Figura 1.3	Carta Geológica com a região de Azamor. As manchas amarelas representam solos do Terciário, onde muito provavelmente deverá haver barreiros (Carte Géologique du Maroc, à l'échelle 1 : 1 000 000).....	2
Figura 1.4	Kasbah e Medina de Azamor.....	3
Figura 1.5	Sondagens arqueológicas em Azamor.....	3
Figura 2.1	Exemplos de fragmentos estudados. Medievais (A e B), modernos (C e D) respetivamente: Az100-337, Az100-341, Az6-254 e Az6-258.....	6
Figura 3.1	Secções transversais polidas de amostras medievais observadas à lupa binocular com ampliação de 25x. A) pasta bege; B) pasta laranja; C) pasta com gama de castanhos e D) pasta cinzenta escura com núcleo castanho.....	15
Figura 3.2	Lâmina delgada da amostra Az100-342 observada ao microscópio petrográfico em A) nicóis cruzados e B) nicóis paralelos.....	16
Figura 3.3	Secções transversais polidas de amostras modernas observadas à lupa binocular com ampliação de 25x. A) pasta bege; B) pasta laranja; C) pasta castanha e D) pasta castanha escura.....	19
Figura 3.4	Lâmina delgada da amostra Az6-257 observada ao microscópio petrográfico em A) nicóis cruzados e B) nicóis paralelos.....	20
Figura 3.5	Amostra Az100-339. Note-se a coloração da superfície diferente da da pasta cerâmica.....	21
Figura 3.6	Espectros de $\mu$ FRX-DE sobrepostos, comparando a pasta cerâmica (núcleo), a superfície interior e a superfície exterior da amostra Az100-339.....	22
Figura 3.7	Fóssil de um foraminífero constituído por carbonato, provavelmente calcite, na amostra Az6-258.....	24
Figura 3.8	Calcite recarbonatada, identificada através da orla de reação à volta da inclusão. A) amostra medieval Az100-335 e B) amostra moderna Az6-258.....	25
Figura 3.9	Calcite precipitada em poros e fissuras, identificada através da formação de cristais poliédricos. A) amostra medieval Az100-341 e B) amostra moderna Az6-257.....	25
Figura 3.10	Espectro Raman da amostra Az6-254 com as vibrações da hematite (vermelho) e da magnetite (azul) assinaladas.....	26
Figura 3.11	Sobreposição dos difractogramas adquiridos para as 17 amostras analisadas por DRX.....	27
Figura 3.12	Diagramas binários com a relação entre óxidos maioritários das amostras medievais e modernas. A) comparação entre CaO e SiO <sub>2</sub> e B) comparação entre Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28
Figura 3.13	Diagrama binário com a relação entre os teores de Mn e o Zn.....	28





## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Identificação dos 17 fragmentos em estudo relativamente ao nº de inventário, cor da pasta, acabamento de superfície e tipo de artefacto de que faziam parte.....	6
Tabela 3.1 Análise mineralógica das cerâmicas medievais e modernas de Azamor (Marrocos).....	13
Tabela 3.2 Composição química das cerâmicas medievais e modernas de Azamor (Marrocos) determinadas por $\mu$ FRX-DE.....	14
Tabela 3.3 Características texturais predominantes para a pasta cerâmica e para as inclusões dentro do grupo medieval.....	16
Tabela 3.4 Média das concentrações dos óxidos e elementos presentes nas 8 amostras medievais, determinadas por $\mu$ FRX-DE.....	17
Tabela 3.5 Composição média dos vidrados verdes das amostras Az100-343 e Az100-344, determinada por $\mu$ FRX-DE.....	17
Tabela 3.6 Características texturais predominantes para a pasta cerâmica e para as Inclusões dentro do grupo moderno.....	20
Tabela 3.7 Média das concentrações dos óxidos e elementos presentes nas 7 amostras modernas, determinadas por $\mu$ FRX-DE.....	20
Tabela 3.8 Valores mínimos e máximos da concentração dos óxidos mais abundantes nas amostras medievais e modernas.....	27



## 1. INTRODUÇÃO

A cerâmica (do grego, *keramikos* <sup>[1]</sup>) é, sem dúvida, um dos mais comuns e bem conservados materiais encontrados na maioria das escavações arqueológicas em todo o mundo. A primeira produção e utilização de cerâmica remete-nos para cerca de 10 a 15 mil anos atrás, o que faz dela um dos principais elementos caracterizadores da evolução, da civilização e do Homem <sup>[1-4]</sup>.

As pastas cerâmicas possuem normalmente uma quantidade significativa de inclusões mais ou menos grosseiras, denominadas vulgarmente como elementos não-plásticos, dispersas numa matriz argilosa mais fina (a componente plástica). Estas inclusões podem ser “naturais”, isto é, procedentes da argila, ou terem sido adicionadas propositadamente pelo oleiro como têmpera. De entre estas inclusões, as mais comuns são fragmentos de rochas e minerais, mas também podem ser matéria vegetal, conchas, ossos ou cerâmica moída (chamote) <sup>[5-6]</sup>.

As peças cerâmicas estudadas nesta dissertação têm origem norte africana, mais precisamente em Marrocos. Pela proximidade com a Península Ibérica e pela sua relevância no contexto das navegações mediterrânica e atlântica, esta região foi, desde cedo, um alvo preferencial de conquista e colonização por parte dos portugueses. A presença portuguesa em Marrocos começou na zona do Estreito de Gibraltar, nos inícios do século XV, mas na primeira metade da centúria seguinte fez-se notar principalmente na costa atlântica, onde se destacam cidades como El Jadida (a antiga Mazagão), Safi (Safim) e Azemmour (Azamor) (Fig.1.1) <sup>[7]</sup>.

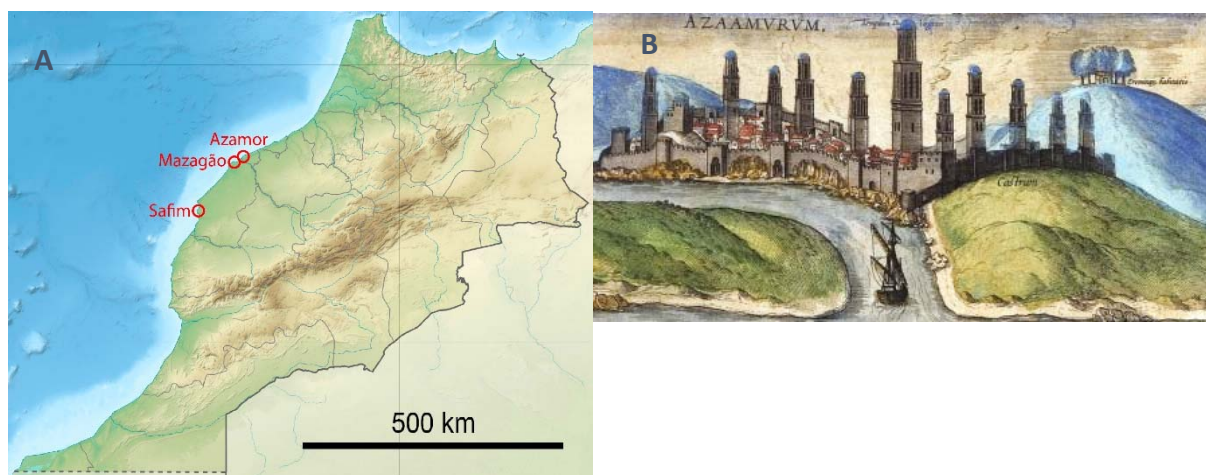


Figura 1.1: A) Zonas com forte presença portuguesa em Marrocos a partir do séc. XV; B) Ilustração da cidade de Azamor em 1572. Fonte: A) Mapa da região de Rife em Marrocos em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Rife> e B) [11].

Azamor, na região da Doukkala-Abda, é uma cidade costeira situada nas margens de um dos principais rios de Marrocos, o Oum Errabiá, a cerca de 3 km do estuário, dando origem a que Azamor fosse um ativo porto comercial desde, pelo menos, o século XIII <sup>[8]</sup>. O assoreamento do rio reduziu esta atividade, sendo a cidade abandonada em 1541, por ordem de D. João III, no contexto da reunificação política de

Marrocos sob a dinastia Sádida. A presença portuguesa ficou fortemente marcada nas muralhas, onde se destacam dois baluartes curvilíneos, o de “São Cristóvão” e o do “Raio”, bem como em alguns aspetos do urbanismo <sup>[9]</sup>. Registos históricos confirmam que Azamor possuía grande tradição oleira desde a Idade Média, mas que se extinguiu no início do século XX <sup>[10,13,14]</sup>. Esta produção oleira encontra-se testemunhada pelos restos dos antigos fornos que, ainda hoje, podem ser observados na cidade (Fig. 1.2). É, por outro lado, muito provável que também as matérias-primas utilizadas na manufatura destas cerâmicas provenham da região. Num estudo efetuado por N. Martinez, em 1965, foram identificados vários centros de produção oleira e alguns barreiros na região, inclusive o barreiro que fornecia os oleiros de Azamor, situado a montante da cidade <sup>[14]</sup>. A existência de barreiros nesta região é expectável dada a existência próxima de solos do Terciário (Fig. 1.3), nos quais, em Marrocos, é comum a presença de barreiros<sup>1</sup>.



Figura 1.2: Antigo forno de produção oleira a sul da medina, Azamor. Fonte: Azzedine Karra, 2005.

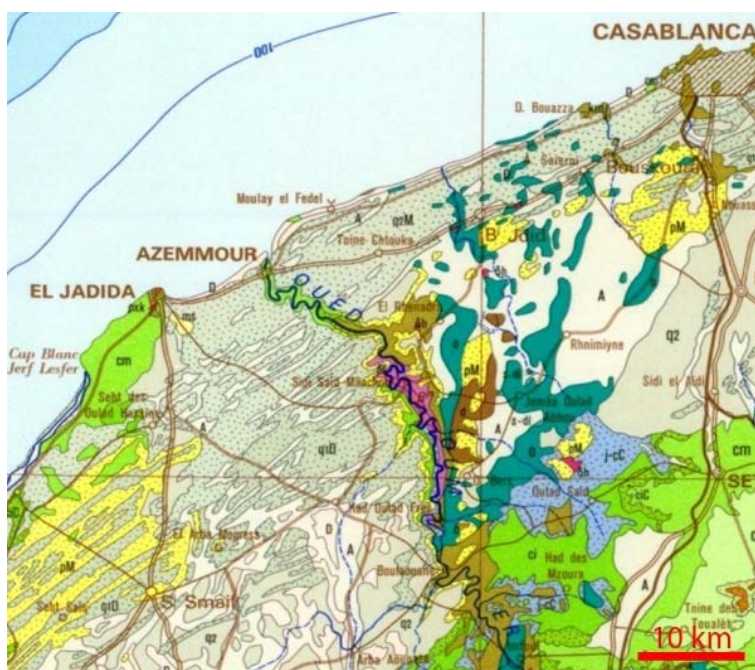


Figura 1.3: Carta Geológica com a região de Azamor. As manchas amarelas representam solos do Terciário, onde muito provavelmente deverá haver barreiros (Carte Géologique du Maroc, à l'échelle 1 : 1 000 000).

Foi nesta cidade, mais precisamente dentro do perímetro amuralhado subdividido em dois espaços distintos, a área do antigo castelo português (kasbah) e a parte antiga da cidade (medina), representados na Fig. 1.4, mas também na zona sul extra-muros do burgo, que decorreu, entre 2008 e 2011, uma missão arqueológica (Fig. 1.5) que teve como principal objetivo compreender a evolução histórica da zona ribeirinha da cidade <sup>[11][15-16]</sup>.

<sup>1</sup> Comunicação pessoal do Prof. Doutor Nuno Leal e da Doutoranda marroquina Hanane Ouacha, 9 de abril de 2015

Uma seleção dos artefactos cerâmicos exumados foi alvo, durante os meses de Julho e Agosto de 2014, de uma intervenção de conservação e restauro com o objetivo da preservação do espólio e de preparação das peças para figurarem em exposições, tanto em Marrocos, como em Portugal (ver Anexo D: Intervenção de Conservação e Restauro de Cerâmicas Arqueológicas de Azamor).

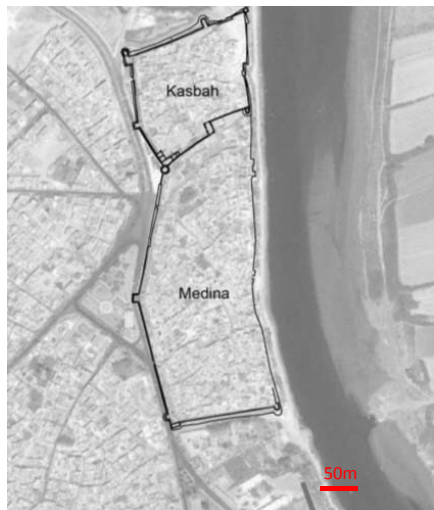


Figura 1.4: Kasbah e Medina de Azamor. Fonte: [11].



Figura 1.5: Sondagens arqueológicas em Azamor. Fonte: [11].

Foram detetados, fundamentalmente, três tipos de contextos contendo materiais arqueológicos significativos, dos quais foram inventariados até ao momento cerca de 1000 peças cerâmicas. Um deles diz respeito a um nível de ocupação medieval da cidade, nomeadamente da dinastia Merínida, dos séculos XIV e XV, sobretudo na zona extra-muros a sul da cidade <sup>[10]</sup>. Outro, corresponde à ocupação da Idade Moderna, designadamente dos séculos XVII e XVIII, e abarca essencialmente a zona ribeirinha e o antigo palácio dos capitães <sup>[17]</sup>. Por fim, distinguiu-se um pequeno grupo com não mais de uma dezena de peças atribuível ao período de ocupação portuguesa (primeira metade do século XVI). Neste trabalho estudamos apenas os grupos medieval e moderno, portanto de cunho marcadamente norte-africano, deixando de parte o da época de ocupação portuguesa.

Em ambos os grupos cerâmicos, no que se refere ao seu aspeto macroscópico, encontra-se uma grande variedade, tanto em relação às cores das pastas (entre o branco e o amarelo, o esverdeado, laranja a vermelho e castanho a negro), à sua textura (mais ou menos grosseira com inclusões mais ou menos finas) e ao acabamento dado às superfícies (com ou sem vidrado, bem ou grosseiramente alisadas, com aparência de engobe e/ou com incisões decorativas marcadas na pasta). As cerâmicas medievais constituem, na sua quase totalidade, restos de produção de uma unidade oleira (as peças apresentam-se encurvadas, quebradas, queimadas, podendo até ser nódulos de barro cozido com restos de vidrado, etc). Os artefactos são sobretudo copos, potes, tigelas e panelas <sup>[10]</sup>. As cerâmicas modernas são provenientes de vários contextos domésticos <sup>[17]</sup>. As formas e características destas peças e os contextos de onde provêm podem ser consultados em [10,11,15,17].

O principal objetivo da presente dissertação é fazer o estudo arqueométrico de amostras representativas de todo o espólio, procedendo à caracterização textural, mineralógica e química das pastas cerâmicas e vidrados, por forma a determinar se a fonte de matérias-primas e as técnicas de produção empregues em Azamor se mantiveram as mesmas nos dois períodos cronológicos (medieval e moderno), questão que naturalmente se colocava também à equipa de arqueologia.



## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

“A Arqueometria pretende, investigando os testemunhos acidentalmente sobreviventes da ação humana e outros documentos importantes em estudos de Arqueologia e também de História da Arte, contribuir – mediante métodos das ciências físicas – para a interpretação de tais testemunhos e documentos ou mesmo para a prospeção dos sítios arqueológicos” [18].

O estudo arqueométrico de cerâmicas arqueológicas requer geralmente três tipos de análise: a análise textural, a análise mineralógica e a análise química [6].

### **2.1. Os Fragmentos Cerâmicos**

Foi feita uma amostragem que se procurou ser o mais representativa possível dos materiais arqueológicos exumados, tendo em conta o período histórico (medieval ou moderno), o tipo de pasta (mais ou menos grosseira), a cor da pasta (laranja, clara, escura ou outra) e o tratamento de superfície (sem tratamento, com engobe aparente ou com vidrado). Foi, assim, selecionado um conjunto de 17 fragmentos cerâmicos, 10 medievais e 7 modernos (Tabela 2.1), que foram devidamente identificados (ver Anexo A: Fragmentos em Estudo com Respetivas Secções Transversais Polidas e Lâminas Delgadas) e preparados para os diferentes tipos de análise a que seriam submetidos (ver Anexo B: Processo de Preparação das Amostras para Análise). Os fragmentos, dos quais se apresentam alguns exemplos na Fig. 2.1, possuíam pesos entre os 7 e 45 g e dimensões entre os 2x4 cm e os 7x9 cm.

Procedeu-se à caracterização textural, mineralógica e química das pastas cerâmicas e vidrados. Para isso, efetuaram-se análises à lupa binocular, por microscopia petrográfica em lâmina delgada, microscopia Raman, difração de raios X (DRX) e micro-fluorescência de raios X dispersiva de energias ( $\mu$ FRX-DE).

Tabela 2.1: Identificação dos 17 fragmentos em estudo relativamente ao nº de inventário, cor da pasta, acabamento de superfície e tipo de artefacto de que faziam parte.

	<i>Fragmentos (nº inventário)</i>	<i>Cor da pasta</i>	<i>Acab. superfície</i>	<i>Objeto</i>
<i>Medievais</i>	Az100-335	Amarelada	Alisamento grosseiro	Jarrinha (fragmento da asa)
	Az100-336	Bege	Alisamento grosseiro	?
	Az100-337	Gama de laranjas e castanhos	Alisamento	Alguidar
	Az100-338	Esverdeada	Alisamento	?
	Az100-339	Laranja	Alisamento	?
	Az100-340	Laranja	Alisamento	?
	Az100-341	Cinza escura com núcleo castanho	Alisamento com incisões	Caçoila
	Az100-342	Gama de castanhos	Alisamento	Alguidar
	Az100-343	Bege	Vidrado verde	Jarrinha
	Az100-344	Laranja	Vidrado verde	Tigela
<i>Modernas</i>	Az6-252	Gama de beges e laranjas	Alisamento com incisões	Vaso
	Az6-253	Bege	Alisamento com incisões	?
	Az6-254	Laranja	Alisamento	?
	Az6-255	Laranja	Alisamento com incisões	?
	Az6-256	Laranja	Alisamento	Alguidar
	Az6-257	Castanha	Alisamento com incisões	Caçoila
	Az6-258	Castanha escura	Alisamento grosseiro	?

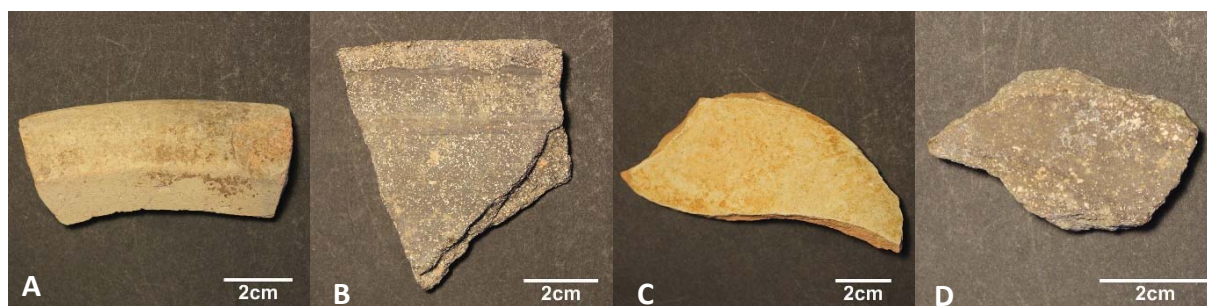


Figura 2.1: Exemplos de fragmentos estudados. Medievais (A e B) e modernos (C e D) respetivamente: Az100-337, Az100-341, Az6-254 e Az6-258.



## **2.2. Caracterização Textural**

A caracterização textural foca sobretudo a análise das pastas cerâmicas e das inclusões não-plásticas. São analisados parâmetros como a porosidade, a coesão e a cor da pasta, a quantidade percentual de inclusões, bem como a sua orientação, dimensão, geometria e cor. Esta análise é feita normalmente em secções transversais polidas e/ou em lâminas delgadas. Para além disso, são também analisados aspetos básicos do acabamento das superfícies, incluindo vidrados, engobes e decorações

Para proceder à caracterização textural das 17 amostras em estudo foi realizada uma observação à vista desarmada e também com lupa binocular. A observação foi complementada com a análise das imagens adquiridas em programas de edição de imagem, como seja o *Adobe Photoshop®*, que possui ferramentas bastante versáteis para este tipo de caracterização. A microscopia petrográfica foi, também, utilizada como técnica auxiliar neste tipo de caracterização.

### ***2.2.1. Observação à vista desarmada e registo fotográfico***

A observação à vista desarmada permite a identificação de algumas características da cerâmica, como o acabamento de superfície, bem como ter uma perceção geral do objeto em estudo. Foram também realizadas fotografias de pormenor e sob vários ângulos de todos os fragmentos, ficando documentado deste modo qualquer fragmento que possa vir a ser destruído na totalidade ou em parte devido à quantidade de amostra requerida por algum tipo de análise, como por exemplo, a obtenção de pós para a difração de raios X.

A câmara fotográfica utilizada foi uma *Canon EOS 600D* com uma lente *EFS 18-55 mm* e Macro *0.25 mm/0.8ft*.

### ***2.2.2. Observação à lupa binocular***

Foi utilizada uma lupa *Leica MZ16*, equipada com uma objetiva 12x, com fonte de iluminação externa por fibra ótica Schott KL 1500 LCD (fonte de luz fria com lâmpada refletora de halógeno 15V/150W). As imagens foram adquiridas com uma câmara digital *Leica Degilux 1*, acoplada à lupa.

As observações e as microfotografias foram realizadas nas secções transversais polidas (ver microfotografias no Anexo A e método de preparação das secções transversais polidas no Anexo B).

### **2.2.3. Microscopia petrográfica**

A análise por microscopia petrográfica é uma técnica fundamental para a caracterização textural na medida em que permite compreender melhor a porosidade da pasta e a orientação e forma das inclusões não-plásticas. É também importante para obter informação sobre a natureza mineralógica das inclusões. A análise petrográfica foi feita recorrendo a lâminas delgadas de espessura inferior a 0,03 mm produzidas a partir das secções transversais polidas coladas a uma lâmina de vidro <sup>[19]</sup> (o método de preparação é apresentado no Anexo B). Foi utilizado o microscópio petrográfico *OLYMPUS BX51 com câmara fotográfica digital OLYMPUS DP20* acoplada, com luz polarizada, com nicóis cruzados e paralelos.

### **2.2.4. Análise digital das microfotografias com o software Adobe Photoshop®**

Recorreu-se ao programa de edição de imagem *Adobe Photoshop®* para estimar a quantidade percentual de inclusões não-plásticas na matriz cerâmica de cada amostra. Neste processo consideraram-se inclusões não-plásticas aquelas cujo tamanho era superior a 0,01 mm <sup>[18]</sup>. Para tal usaram-se as microfotografias das secções transversais polidas obtidas com a câmara acoplada à lupa binocular, na ampliação de 25x. No programa de edição foram seleccionadas as zonas da imagem correspondente às inclusões, sendo que essas zonas correspondem automaticamente a um determinado número de pixéis. Tendo em conta que o número total de pixéis da imagem representa 100%, foi possível estimar a percentagem destas zonas seleccionadas referentes às inclusões, através de uma simples proporção (ver Anexo C.1: Resultados da Análise Textural).

## **2.3. Caracterização Mineralógica**

Os minerais presentes na cerâmica podem ter origem no barro utilizado para produzir a peça ou terem sido adicionados à argila como têmpera para conferir determinadas propriedades <sup>[19]</sup>.

Para proceder à caracterização mineralógica das 17 amostras em estudo, utilizou-se a difração de raios X, a microscopia petrográfica e a microscopia Raman.

### **2.3.1. Microscopia Raman**

A técnica de análise para a caracterização mineralógica que foi executada em primeiro lugar foi a microscopia Raman para que depois as secções transversais polidas utilizadas pudessem ser

transformadas em lâminas delgadas. Esta técnica tem sido cada vez mais usada em estudos do património cultural nos últimos 30 anos, sobretudo por ser uma técnica não-destrutiva, podendo ser efetuada *in situ*, i.e. na peça, sem recorrer a amostragem <sup>[20]</sup>. A análise foi realizada quer em secções transversais polidas, quer em lâminas delgadas, mais precisamente sobre as inclusões não-plásticas presentes na pasta cerâmica. Uma vez identificadas as diferentes cores das inclusões presentes em cada amostra, estas foram analisadas no microscópio Raman de forma a averiguar quais os minerais associados às cores observadas. Estas análises foram realizadas utilizando um espectrómetro Raman *Horiba Jobin Yvon*, modelo *LabRaman 300*. Para a aquisição dos espectros utilizou-se um laser de HeNe com linha de excitação 632,8 nm e potência de 17 mW. O laser foi focado com objetiva *Olympus* de 50x e 100x. A potência do laser na amostra é alterada com filtros de densidade neutra. Todas as análises foram realizadas com um filtro permitindo a passagem de 10% da potência do laser. A calibração foi feita com silício. Os espectros Raman e respetivas bandas/vibrações foram analisados por comparação com a literatura e o *Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals - RRUFF* [<http://rruff.info/>].

### **2.3.2. Microscopia petrográfica**

Esta técnica analítica, já especificada em “2.2. Caracterização Textural”, foi também utilizada na caracterização mineralógica, permitindo identificar alguns minerais através das suas características, nomeadamente a cor e pleocroísmo <sup>[19]</sup>.

### **2.3.3. Difração de raios X**

Para a análise da composição mineralógica de cada amostra (componente plástica e não-plástica em conjunto) foi utilizada a difração de raios X, o que permitiu identificar fases cristalinas não visíveis nas ampliações normalmente utilizadas no microscópio petrográfico, como sejam os minerais argilosos associados à matriz plástica ou outras fases que eventualmente se formem durante o processo de cozedura ou durante o período em que as cerâmicas estiveram enterradas. A unificação da componente plástica (argila(s)) e da componente não-plástica (inclusões) foi conseguida através da transformação da amostra num pó fino fazendo uso de um moinho elétrico constituído por um almofariz e pilão de ágata (ver Anexo B), uma vez que se utilizou o método dos pós em agregados não-orientados. Para a análise foram necessários cerca de 5 g de pó de cada amostra (o pó é levemente prensado para não favorecer a orientação das partículas). Para garantir a pureza das pastas, foi removida a camada superficial de todas as amostras recorrendo a uma ponta de óxido de alumínio 9,5 mm (952) da *Dremel*. Os difractogramas foram obtidos através de um difractómetro *Philips X'Pert Pw 3040/60* que utiliza a radiação de  $\text{CuK}\alpha$  com uma voltagem de 50 kV, intensidade de corrente de 30 mA, com filtro automático divergente

monocromador de grafite, tempo de aquisição de 30 segundos e intervalo de análise de 4 a 65° 2 $\theta$ . A análise dos difractogramas (interpretação e identificação das fases cristalinas) foi feita por comparação com a base de dados *International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction Files (ICDD PDF)*. Nesta análise há que ter em conta que a identificação das fases cristalinas só é possível quando a sua concentração é superior a 2% e que os componentes amorfos, tais como os silicatos solúveis, não são facilmente identificados.

## 2.4. Caracterização Química

A caracterização química das 17 amostras em estudo foi realizada através da micro-fluorescência de raios X dispersiva de energias.

A análise quantitativa das pastas cerâmicas foi realizada recorrendo a pastilhas de pó (ver Anexo B) tendo sido analisados três pontos diferentes em cada pastilha. Foi também efetuada a análise quantitativa do vidro existente nos únicos dois fragmentos que o possuíam (Az100-343 e Az100-344), ambos medievais. As superfícies dos restantes fragmentos foram também analisadas qualitativamente por forma a averiguar se estes poderiam ter tido anteriormente um vidro (pela verificação da existência de chumbo na superfície) ou um engobe, verificando se a sua composição seria diferente da pasta cerâmica correspondente, tendo também em conta possíveis contaminações provenientes do solo em que as peças estiveram enterradas.

A análise foi realizada com o espectrómetro *ARTAX 800*, equipado com uma âmpola de molibdénio, com potencial máximo de 50 kV, intensidade máxima de corrente de 1 mA e potência máxima de 30 W. O feixe possui um diâmetro de ca. 70  $\mu$ m. O detetor é um semi-condutor de silício com uma resolução de 160 eV a 5,9 keV. O braço articulado do equipamento encontra-se equipado com uma câmara de vídeo e um laser de diodo vermelho para permitir a escolha da área a analisar e fixar a distância correta do detetor à superfície do objeto. A análise dos espectros obtidos é efetuada por meio de um computador acoplado ao equipamento, através do programa *ArtTAX Spectra Software*. O equipamento deteta os elementos compreendidos entre o alumínio e o urânio, inclusive. As condições de análise utilizadas foram as seguintes: potencial de 40 kV, intensidade de corrente de 0,6 mA, tempo de aquisição de 360 s (para as pastas cerâmicas e vidrados – análise quantitativa) e 120s (para as superfícies – análise qualitativa). A análise foi feita em atmosfera de hélio, de modo a melhorar a deteção dos elementos mais leves (Si e Al).

Na análise quantitativa, recorreu-se aos programas *WinAxil* para a desconvolução dos espectros e *WinFund* para a quantificação, tendo sido usados para calibração os padrões de argila certificados *NIST*

*98b - Plastic Clay* e *NIST 679 - Brick Clay*, no caso das pastas cerâmicas, e os padrões de vidro *CMOG B, C e D*, no caso dos vidrados.

O erro associado à análise foi calculado para cada óxido e elemento através da análise destes mesmos padrões. Para as pastas cerâmicas, obtiveram-se valores inferiores a 5% para o silício, ferro, alumínio, potássio e titânio, inferiores a 15% para o cálcio e superiores a 15% para o estrôncio (ver Anexo C.3: Resultados da Análise Química dos Padrões de Argila). Nos vidrados, obtiveram-se valores inferiores a 5% para o silício, inferiores a 10% para o chumbo, cálcio, cobre, potássio, ferro, manganês, estrôncio, titânio e zinco, inferiores a 25% para o alumínio e superiores a 25% para os elementos traço, bário e níquel.



### 3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Nas Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam-se os resultados da análise mineralógica e química, respetivamente.

Tabela 3.1: Análise mineralógica das cerâmicas medievais e modernas de Azamor (Marrocos) em que: Anl - Analcite; An - Anortite; Ab - Albite; Aug – Augite; Cal – Calcite; Di – Diópsido; Gh – Gehlenite; Gt – Goetite; Hem – Hematite; Ill – Illite; Mag – Magnetite; Mc – Microclina; Ms – Moscovite; N – Negro de Carbono; Or – Ortóclase; Qtz – Quartzo. À exceção do Negro de Carbono, apenas identificado por microscopia Raman, abreviaturas do IUGS Subcommition on the Systematic of Metamorphic Rocks [www.bgs.ac.uk/scmr/home.html].

	<i>Amostra</i>	<i>Estruturas cristalinas identificadas por DRX, Mic. Raman e Mic. Petrográfico</i>	<i>Semi-quantificação realizada através da Difração de Raios X</i>						
			Quartzo	Gehlenite	Calcite	Feldspatos (sobretudo Anortite)	Piroxena (sobretudo Diópsido)	Filossilicatos	Oxi-Hidróxidos de Ferro
<i>Medievais</i>	Az100-335	Anl, An, Aug, Cal, Di, Gh, Gt, N, Qtz	++++	++	+++	++	+	-	vg.
	Az100-336	Anl, An, Cal, Di, Gh, Gt, Hem, Mag, Qtz	++++	++	++	+	+	-	vg.
	Az100-337	An, Cal, Gh, Gt, Hem, Mag, N, Qtz	++++	+	+++	+	-	-	vg.
	Az100-338	Anl, An, Cal, Di, Gh, Gt, Ill, Ms, Qtz	++++	++	++	++	+	+	vg.
	Az100-339	An, Cal, Di, Gh, Gt, Hem, Mag, Qtz	++++	++	+	++	+	-	+
	Az100-340	An, Cal, Gh, Gt, Hem, Mag, Qtz	++++	++	++	+	-	-	+
	Az100-341	An, Cal, Gh, Gt, Hem, Ill, Mag, Ms, Qtz	++++	vg.	++++	+	-	+	vg.
	Az100-342	Ab, An, Cal, Gt, Hem, Ill, Mag, Mc, Ms, N, Or, Qtz	++++	-	++++	+	-	+	vg.
	Az100-343	An, Cal, Di, Gh, Gt, Hem, Mag, Qtz	++++	++	++	++	+	-	+
	Az100-344	An, Cal, Di, Gh, Gt, Hem, Mag, Qtz	++++	+++	vg.	++	+	-	+
<i>Modernas</i>	Az6-252	An, Cal, Di, Gh, Gt, Hem, Mag, Qtz	++++	+	++	++	+	-	vg.
	Az6-253	An, Cal, Di, Gh, Gt, Hem, Mag, Qtz	++++	+	++	++	+	-	vg.
	Az6-254	An, Cal, Di, Gh, Gt, Hem, Mag, Qtz	++++	++	++	+	+	-	vg.
	Az6-255	An, Cal, Gt, Hem, Ill, Mag, Ms, N, Or, Qtz	++++	-	+++	+	-	vg.	+
	Az6-256	An, Cal, Gt, Hem, Ill, Mag, Ms, N, Qtz	++++	-	+++	vg.	-	vg.	vg.
	Az6-257	An, Cal, Gt, Ill, Ms, N, Qtz	+++	-	++++	vg.	-	+	vg.
	Az6-258	An, Cal, Gt, Ill, Ms, N, Qtz	+++	-	++++	+	-	+	vg.

Legenda relativa à semi-quantificação: “+” pouco abundante; “++++” muito abundante; “-” não identificado; “vg.” quantidade vestigial.

Tabela 3.2: Composição química das cerâmicas medievais e modernas de Azamor (Marrocos) obtida por  $\mu$ FRX-DE. “n.d.” não detetado; “vg.” vestigial. Aparecem ainda, apenas de forma vestigial, Cr, Ni e Rb.

	% (m/m)						ppm										
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Cl	Mn	Cu	Zn	Br	Sr	Pb			
Medievais	Az100-335	11,7	55,1	1,25	18,1	0,78	5,9	vg.	n.d.	612	vg.	182	vg.	239	vg.		
	σ	1,7	1,8	0,12	0,4	0,12	0,2		29		14		17				
	Az100-336	11,8	47,7	1,32	22,5	0,73	7,3	vg.	n.d.	336	vg.	171	vg.	164	vg.		
	σ	0,4	1,8	0,04	1,0	0,07	0,1		179		11		17				
	Az100-337	12,45	43,5	3,25	23,0	0,78	7,2	vg.	n.d.	196	vg.	160	vg.	181	vg.		
	σ	0,21	1,7	0,02	1,8	0,01	0,3		9		16		6				
	Az100-338	11,8	55,3	2,25	15,6	1,06	6,6	vg.	n.d.	569	vg.	152	vg.	151	vg.		
	σ	0,5	6,7	0,01	1,2	0,35	0,1		68		9		24				
	Az100-339	13,7	55,6	3,41	12,3	0,64	5,9	vg.	357	603	vg.	158	vg.	127	vg.		
	σ	0,6	1,9	0,33	0,9	0,07	0,4		53	160		43		34			
	Az100-340	10,3	39,7	2,69	27,2	0,88	5,4	vg.	421	608	vg.	145	vg.	155	vg.		
	σ	0,2	3,6	0,35	2,9	0,54	0,7		94	245		17		17			
	Az100-341	10,1	42,4	2,89	30,4	0,64	6,0	vg.	413	225	vg.	120	vg.	421	vg.		
	σ	1,0	4,9	0,59	3,5	0,08	0,5		117	36		15		69			
	Az100-342	11,3	45,1	3,67	21,5	0,57	5,2	vg.	474	167	vg.	v.g.	vg.	193	vg.		
	σ	0,7	3,5	0,07	7,2	0,04	0,1		25	46				172	*		
Az100-343	13,9	54,5	1,89	12,7	0,70	6,2	1843	n.d.	278	565	148	vg.	v.g.	1219	*		
σ	0,3	4,0	0,04	1,8	0,22	1,2	58		69	94	43			246			
Az100-344	14,3	48,8	2,15	17,1	0,88	7,9	931	354	650	514	159	vg.	155	975			
σ	0,4	1,29	0,03	1,21	0,14	0,1	150	32	42	43	29		19	54			
Modernas	Az6-252	12,9	52,2	2,39	17,9	0,95	6,9	vg.	859	777	vg.	223	123	159	vg.		
	σ	1,2	1,8	0,23	0,8	0,11	0,6		238	262		49	17	5			
	Az6-253	11,3	54,7	1,87	15,0	0,69	6,1	vg.	583	584	vg.	137	113	111	vg.		
	σ	0,8	1,2	0,08	0,9	0,10	0,8		161	109		36	100	28			
	Az6-254	11,8	49,5	2,96	15,5	0,77	5,7	vg.	955	495	vg.	136	vg.	131	vg.		
	σ	0,5	3,5	0,36	0,7	0,10	0,8		51	54		10		18			
	Az6-255	10,03	42,8	2,93	23,2	0,76	5,3	vg.	527	719	vg.	181	vg.	138	vg.		
	σ	0,11	4,3	0,06	1,1	0,04	0,1		61	117		20		4			
	Az6-256	9,5	47,8	2,69	19,9	0,76	4,9	vg.	563	561	vg.	136	vg.	113	vg.		
	σ	0,4	3,8	0,08	2,6	0,33	0,3		408	73		18		13			
	Az6-257	13,8	36,3	2,81	18,7	0,52	6,0	vg.	v.g.	411	vg.	206	vg.	129	vg.		
	σ	1,5	0,7	0,45	0,3	0,13	1,2		59		32		15				
	Az6-258	12,1	34,8	2,74	20,2	0,64	6,1	vg.	370	417	vg.	196	vg.	vg.	vg.		
	σ	0,6	2,3	0,06	0,8	0,01	1,2		49	403		24					

\* Amostras que possuem vidrado



### 3.1. Cerâmicas Medievais

A análise textural dos fragmentos em estudo pode ser consultada com detalhe no Anexo C.1.

Foram analisados 10 fragmentos cerâmicos medievais. No referente ao acabamento de superfície, encontramos alguma variedade: alisadas, com ou sem incisões decorativas e vidradas. Predominam, contudo, as superfícies alisadas sem qualquer incisão.

Oito das pastas apresentam uma elevada coesão e apenas uma se apresenta pouco coesa (Az100-335). As cores das pastas são variáveis: pastas claras entre o amarelo e o bege (Az100-335, Az100-336, Az100-343), laranjas (Az100-339, Az100-340, Az100-344), gama de laranjas a castanho (Az100-337), gama de castanhos (Az100-342), cinzenta com núcleo castanho (Az100-341) e até esverdeada (Az100-341). Algumas destas cores podem ser observadas na Fig. 3.1. A maioria das amostras medievais apresenta pouca porosidade e uma textura homogênea.

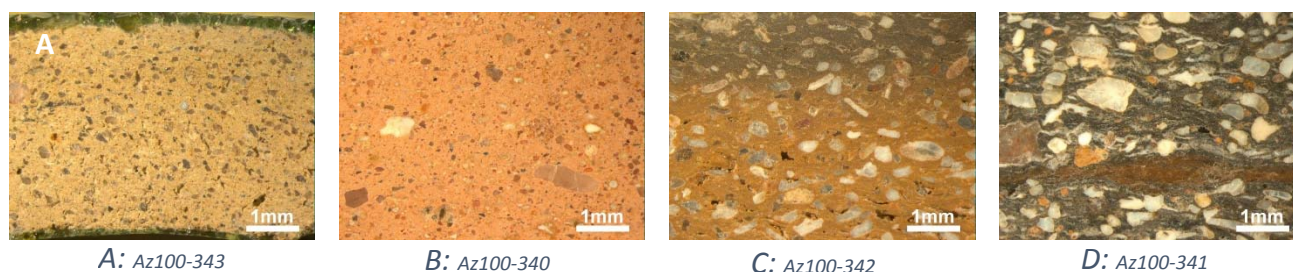


Figura 3.1: Secções transversais polidas de amostras medievais observadas à lupa binocular com ampliação de 25x. A) pasta bege; B) pasta laranja; C) pasta com gama de castanhos e D) pasta cinzenta escura com núcleo castanho.

As inclusões presentes nas amostras medievais perfazem uma percentagem que varia entre os 40 e os 60% da matriz, com uma distribuição quase sempre homogênea, com dimensões entre o grão muito fino<sup>2</sup> (inferior a 0,1 mm) e o médio<sup>2</sup> (1-3,3 mm), sendo que algumas amostras apresentam esporadicamente inclusões com tamanho superior a 3,3 mm. Os elementos não-plásticos, na maioria das vezes, não apresentam qualquer orientação específica, mas na amostra Az100-337 conseguimos observar um ligeiro alinhamento das inclusões paralelamente à base do vaso e na Az100-341 podemos perceber alguma tendência diagonal na distribuição das mesmas (ver imagem referente às secção transversais destas amostras no Anexo A). A geometria das inclusões é sub-rolada ou angular, esta última sobretudo notória nas amostras Az100-336, Az100-341 e Az100-343. Apresentam grande variedade de cores (incolor, translúcido, branco, preto, vermelho, laranja, amarelo, castanho, cinzento, rosado e esverdeado). A cor mais frequente é a branca, presente em todas as amostras. Um resumo destes resultados pode ser observado na Tabela 3.3.

<sup>2</sup> Grão muito fino = inferior a 0,1mm (<100µm); Grão fino = 0,1mm-0,33mm (100µm-330µm); Grão pequeno = 0,33mm-1mm (330µm-1000µm); Grão médio = 1mm-3,3mm (1000µm-3300µm); Grão grosseiro = 3,3mm-10mm (3300µm-10000µm) <sup>[19]</sup>.

Tabela 3.3: Características texturais predominantes para a pasta cerâmica e para as inclusões dentro do grupo medieval.

Pasta cerâmica					Inclusões					
Acab. superf.	Coesão	Cor	Textura	Porosidade	%	Orientação	Distribuição	Tamanho	Geometria	NºCores
Alisada	Muito coesa	Muito variável	Homogênea	Média/Baixa	40-60%	Sem orientação	Homogênea	Muito fino a médio	Sub-rolado, angular	11

Através das análises de lâminas delgadas ao microscópio petrográfico (Fig. 3.2) e de secções transversais polidas por microscopia Raman, e confirmadas pela DRX, puderam identificar-se os minerais presentes nas diversas amostras (Tabela 3.1 e Anexo C.2: Resultados da Análise Mineralógica).

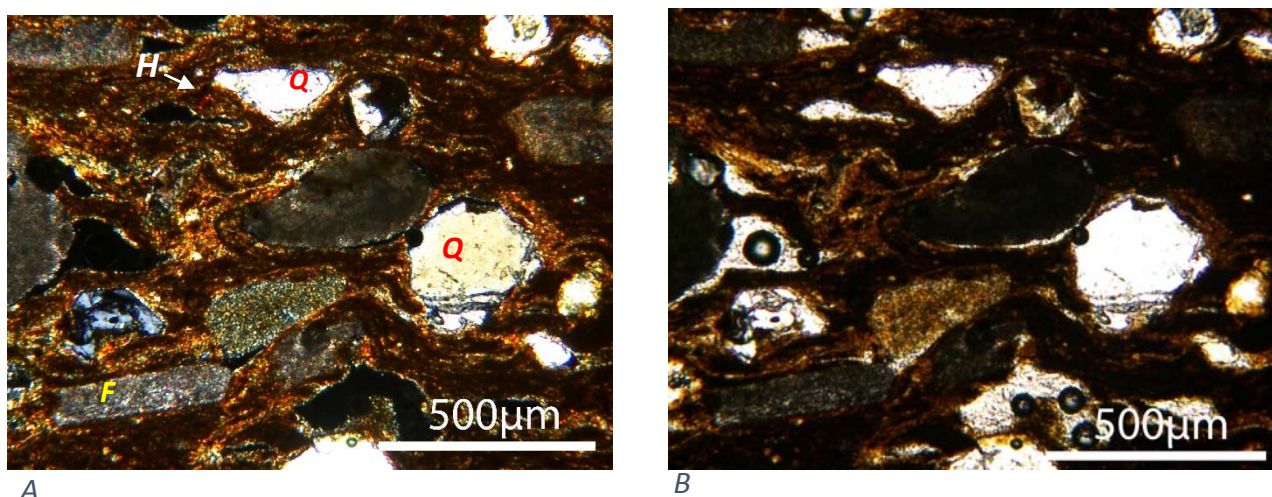


Figura 3.2: Lâmina delgada da amostra Az100-342 observada ao microscópio petrográfico em A) nicóis cruzados e B) nicóis paralelos. Legenda: “F” Feldspato não identificado; “H” Hematite; “Q” Quartzo.

Por DRX foi possível determinar a abundância dos minerais presentes. Como minerais mais abundantes e presentes em todas as amostras, foram identificados o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), seguido da calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Seguem-se os feldspatos, mais precisamente a anortite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), uma plagioclase, e a gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ ) (apenas na amostra Az100-342 não foi identificado este mineral).

Outros minerais identificados nestas amostras foram as piroxenas, entre as quais o diópsido ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), existente em 6 das 10 amostras, e a augite ( $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ ), presente apenas na amostra Az100-335; os oxi-hidróxidos de ferro que poderão ser a hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetite ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ ) ou a goetite ( $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ), embora apareçam sobretudo vestigialmente; a analcite ( $\text{Na}_{0.1-0.0}\text{Al}_{1.9-2.0}\text{Si}_{2.1-2.0}\text{O}_8$ ), um feldspato presente apenas nas amostras Az100-335, Az100-336 e Az100-338; a moscovite/ilite ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2 / (\text{K}_{0.65}\text{Al}_{2.0}(\text{Al}_{0.65}\text{Si}_{3.35}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ), um filossilicato presente apenas nas amostras Az100-338, Az100-341 e Az100-342; a albite ( $\text{Na}_{1.0-0.9}\text{Ca}_{0.0-0.1}\text{Al}_{1.0-1.1}\text{Si}_{3.0-2.9}\text{O}_8$ ) que é uma plagioclase; a microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e a ortoclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), ambos feldspatos-potássicos, presentes apenas na amostra Az100-342, que mostra ser a amostra com maior diversidade de minerais dentro do grupo das medievais. Os principais minerais identificados com o microscópio petrográfico, fazendo uso de lâminas delgadas, podem ser observados na Fig. 3.2, como já indicado, e, de forma mais específica para cada amostra, no Anexo A, nas microfotografias obtidas com nicóis cruzados. No Anexo C.2 podem também ser observados os principais

espectros Raman adquiridos e respectivas vibrações/bandas. Através da microscopia Raman foi também possível identificar o negro de carbono em 3 das 10 amostras. Este material poderá provir de uma deposição de fuligem durante a cozedura das peças, como será discutido adiante.

Foi feita a análise química qualitativa e quantitativa das pastas destes materiais através de  $\mu$ FRX-DE, cujos resultados são apresentados na Tabela 3.2. Foram identificados os seguintes elementos, em ordem de abundância: dentro dos elementos maioritários<sup>3</sup>: silício (Si), cálcio (Ca), alumínio (Al), ferro (Fe), potássio (K); dentro dos elementos minoritários<sup>3</sup>: titânio (Ti); e dentro dos oligoelementos<sup>3</sup>: manganês (Mn), cloro (Cl), estrôncio (Sr), zinco (Zn), níquel (Ni), bromo (Br), crómio (Cr), chumbo (Pb), cobre (Cu) e rubídio (Rb). Na Tabela 3.4, apresenta-se a média de todos os valores obtidos das concentrações referentes às 8 amostras medievais sem vidro de forma a serem posteriormente comparados com os valores obtidos para as 7 amostras modernas. As amostras com vidro foram excluídas deste cálculo para que os valores elevados que apresentam em elementos como Cu e Pb não interfiram na média.

Tabela 3.4: Média das concentrações dos óxidos e elementos presentes nas 8 amostras medievais, determinada por  $\mu$ FRX-DE.

N=8	% m/m						ppm							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Cl	Mn	Cu	Zn	Br	Sr	Pb
<b>MÉDIA Medievais</b>	11,6	48,1	2,59	21,3	0,76	6,2	vg	416	415	vg.	155	vg.	204	vg.
<b>Desvio Padrão</b>	1,1	6,4	0,92	5,9	0,15	0,8		48	202		20		94	

Analysaram-se, também quantitativamente, os vidrados existentes nas amostras Az100-343 e Az100-344 tendo sido obtidos os resultados que se apresentam na Tabela 3.5. De acordo com os valores obtidos o vidro aplicado em ambas as amostras é plumbico e a coloração verde resulta da presença de Cu e Fe na matriz vítrea.

Tabela 3.5: Composição média dos vidrados verdes das amostras Az100-343 e Az100-344, determinada por  $\mu$ FRX-DE.

	% (m/m)												
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	SrO	BaO	PbO
<b>Az100-343</b>	<b>0,20</b>	<b>40,6</b>	<b>1,41</b>	<b>1,32</b>	<b>0,90</b>	<b>0,01</b>	<b>1,40</b>	<b>0,01</b>	<b>4,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,26</b>	<b>49,8</b>
$\sigma$	0,03	1,9	0,07	0,24	0,10	0,00	0,05	0,00	0,07	0,00	0,00	0,06	1,9
<b>AZ100-344</b>	<b>0,18</b>	<b>41,7</b>	<b>1,50</b>	<b>2,41</b>	<b>0,95</b>	<b>0,08</b>	<b>2,04</b>	<b>0,01</b>	<b>2,64</b>	<b>0,06</b>	<b>0,05</b>	<b>2,01</b>	<b>46,5</b>
$\sigma$	0,02	2,8	0,01	0,12	0,50	0,05	0,18	0,00	0,36	0,00	0,01	1,26	2,1

<sup>3</sup> Elementos maioritários: em concentração superior a 1%; elementos minoritários: teores da ordem de grandeza de 0,1-1%; oligoelementos: teores da ordem de grandeza de algumas partes por milhão [22].



### 3.2. Cerâmicas Modernas

A análise textural dos 7 fragmentos modernos permitiu verificar que o acabamento de superfície apresenta também alguma variedade: fragmentos apenas alisados com ou sem incisões decorativas (neste grupo, nenhuma das amostras é vidrada mas sabe-se que dentro do espólio foram encontradas peças vidradas, embora não tenha sido possível recolher uma amostra desta espécie para análise). O tipo de acabamento mais frequente é o alisamento, seja cuidado ou grosseiro. Apenas duas amostras apresentam incisões decorativas. Uma das amostras, a Az6-257 apresenta, no exterior, uma camada escura com aparência de fuligem.

Embora todas as pastas apresentem uma elevada coesão, as suas cores são diversas (ver Anexo C.1). Esta diversidade de pastas pode brevemente ser observada na Fig. 3.3. A maioria das amostras modernas apresenta pouca porosidade e uma textura homogénea, tal como no grupo das medievais.

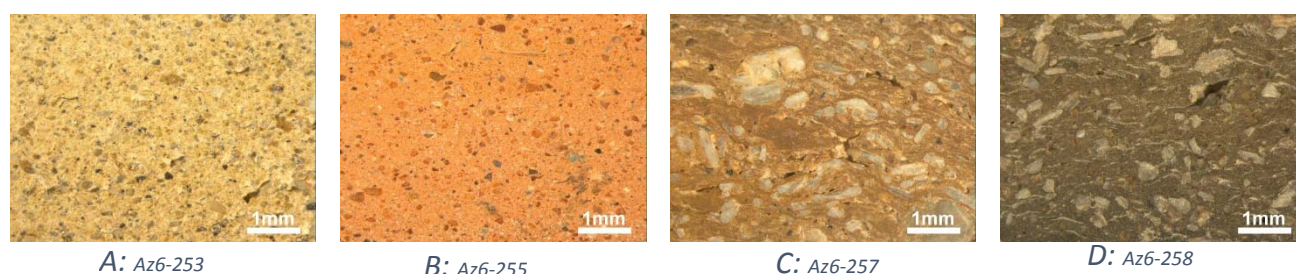


Figura 3.3: Secções transversais polidas de amostras modernas observadas à lupa binocular com ampliação de 25x. A) pasta bege; B) pasta laranja; C) pasta castanha e D) pasta castanha escura.

As inclusões presentes nas amostras modernas constituem 40 a 70% da matriz. Apresentam uma distribuição quase sempre homogénea e dimensões entre o grão muito fino e o médio, sendo que, também aqui, algumas amostras apresentam esporadicamente inclusões com tamanho superior a 3,3 mm. Na maioria das vezes não se observa qualquer tipo de orientação nas inclusões, mas nas amostras Az6-257 e Az6-258 podemos perceber alguma tendência na distribuição (ver imagem referente às secção transversais destas amostras no Anexo A). Na Az6-257 podemos observar uma tendência diagonal e na Az6-258 observa-se um certo alinhamento das inclusões paralelamente à base do vaso. A geometria das inclusões é sobretudo sub-rolada e angular. Nestas inclusões encontramos grande variedade de cores (incolor, translúcido, branco, preto, vermelho, laranja, amarelo, castanho, cinzento e rosado). Nas amostras modernas não é possível destacar uma cor mais frequente das inclusões, estando as cores branca, preta e amarela, bem como as inclusões translúcidas e incolores, presentes em todas as amostras. Segue-se a cor cinzenta, que apenas não é observável na amostra Az6-254. Nas amostras modernas não foram encontradas inclusões verdes. Nesta observação há que ter em conta que as cores “translúcida”, “transparente”, “acinzentada”, “castanha” e “amarelada” acabam muitas vezes por se confundir entre si na análise à lupa binocular e na análise de microscopia Raman pela forma como interagem com a luz, com a matéria da própria pasta cerâmica e com as demais inclusões circundantes, passando a possuir muitos reflexos, tanto nas amostras medievais como nas modernas.



Tabela 3.6: Características texturais predominantes para a pasta cerâmica e para as inclusões dentro do grupo moderno.

Pasta cerâmica					Inclusões					
Acab. superf.	Coesão	Cor	Textura	Porosidade	%	Orientação	Distribuição	Tamanho	Geometria	NºCores
Alisada	Muito coesa	Muito variável	Homogênea	Media/Baixa	40-70%	Sem orientação	Homogênea	Muito fino a médio	Sub-rolado, angular	10

Tal como aconteceu com as amostras medievais, também através da análise das lâminas delgadas ao microscópio petrográfico (Fig. 3.4), das secções transversais com o microscópio Raman e pós por DRX, puderam identificar-se os minerais presentes nas amostras modernas (Tabela 3.1 e Anexo C.2).

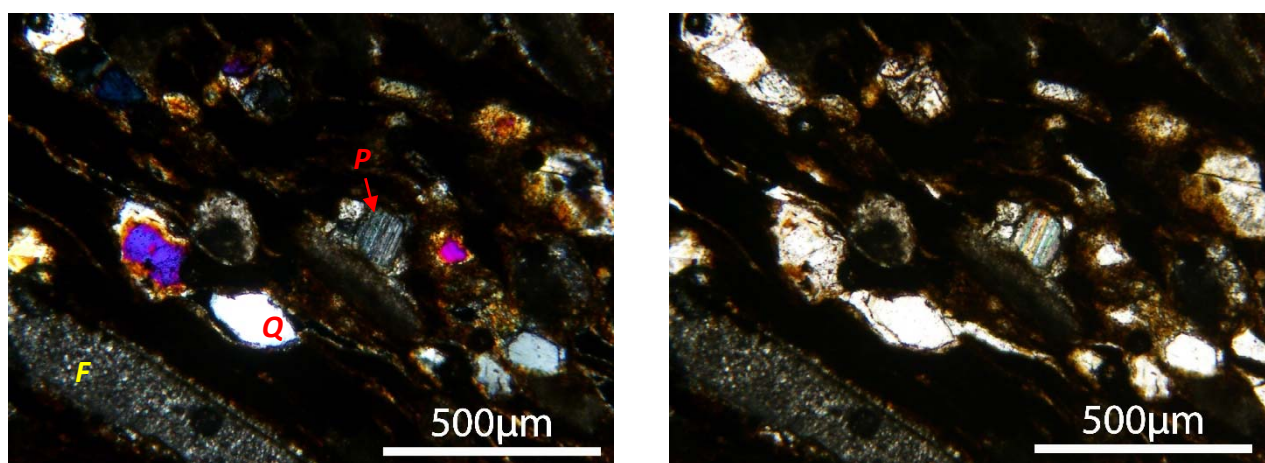


Figura 3.4: Lâmina delgada da amostra Az6-257 observada ao microscópio petrográfico em A) nicóis cruzados e B) nicóis paralelos. Legenda: “F” Feldspato não identificado; “P” Plagioclase; “Q” Quartzo.

Como minerais mais abundantes e presentes em todas as amostras modernas destacam-se o quartzo seguido da calcite. De seguida, encontra-se um feldspato, mais uma vez a anortite. Outro feldspato, neste caso potássico, a ortoclase, apenas surge na amostra Az6-255. Os oxi-hidróxidos de ferro como a hematite, magnetite e goetite aparecem em todas as amostras modernas mas em quantidades vestigiais. Apenas três das amostras (Az6-252, Az6-253, Az6-254) apresentam gehlenite e diópsido (piroxena). Filossilicatos, como a moscovite e a ilite, foram identificados nas amostras Az6-255, Az6-256, Az6-257 e Az6-258. Mais uma vez a microscopia Raman permitiu verificar a presença do negro de carbono, também nestas últimas quatro amostras (ver Anexo C.2).

Na análise química quantitativa destes materiais, foram identificados os mesmos elementos que nas amostras medievais e pela mesma ordem de abundância no que diz respeito aos elementos maioritários e minoritários (Tabela 3.7).

Tabela 3.7: Média das concentrações dos óxidos e elementos presentes nas 7 amostras modernas, determinada por  $\mu$ FRX-DE.

N=7	% m/m						ppm							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Cl	Mn	Cu	Zn	Br	Sr	Pb
MÉDIA Modernas	11,6	45,4	2,63	18,6	0,73	5,9	vg.	642	566	vg.	173	vg.	130	vg.
Desvio Padrão	1,5	7,7	0,38	2,8	0,13	0,6		220	141		37		18	

### 3.3. Comparação entre as Cerâmicas dos Dois Períodos Cronológicos

Tendo sido apresentados e discutidos os resultados das análises textural, química e mineralógica para cada uma das amostras pode proceder-se, agora, à comparação entre as cerâmicas dos dois grupos cronológicos.

Embora os fragmentos apresentem, pela seleção/amostragem realizada, alguma diversidade textural no que diz respeito às cores das pastas e acabamento de superfície, a nível da coesão e porosidade da pasta, bem como no que se refere à quantidade de elementos não-plásticos, os dois períodos assemelham-se bastante. Em ambos os grupos encontramos fragmentos alisados ou grosseiramente alisados e com ou sem incisões como forma de decoração.

Em várias amostras, tanto nas medievais como nas modernas, verificou-se que a superfície, umas vezes externa, outras vezes interna, apresentava uma cor algo diferente do interior (Fig. 3.5), o que poderia sugerir que se tratasse de uma camada de engobe. Feita a análise química das pastas e das superfícies (Fig. 3.6), não foram encontradas diferenças que pudessem confirmar essa inferência, partindo do pressuposto que o engobe teria uma composição química diferente da pasta.

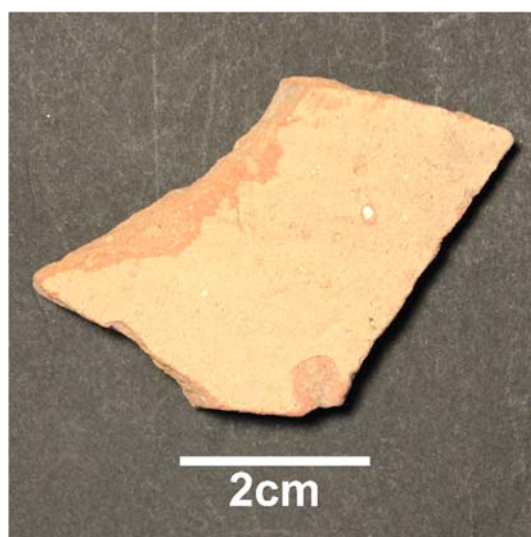


Figura 3.5: Amostra Az100-339. Note-se a coloração da superfície diferente da pasta cerâmica.

No entanto, ao estudar as técnicas de produção de cerâmicas norte-africanas, pelo menos até ao séc. XV (período medieval), verificou-se que em pastas calcíticas (como mostram, pela sua composição, ser as das presentes amostras, como discutido abaixo) não era comum o uso de engobe, uma vez que pastas calcíticas dão normalmente origem a pastas mais claras. Verificou-se ainda que quando se pretendia aclarar ainda mais a superfície, era comum fazer-se um tratamento superficial, que consistia num banho de sal (de sódio) <sup>[23]</sup>. Existe a possibilidade de que o mesmo se verifique para as peças modernas, uma vez que estudos mostram que as receitas usadas estão fortemente relacionadas com um conjunto de normas sociais e, muitas vezes, uma receita pode permanecer a mesma durante séculos, apenas pela tradição que representa <sup>[4][21]</sup>. Tenham-se também em atenção as semelhanças que os dois grupos apresentam.

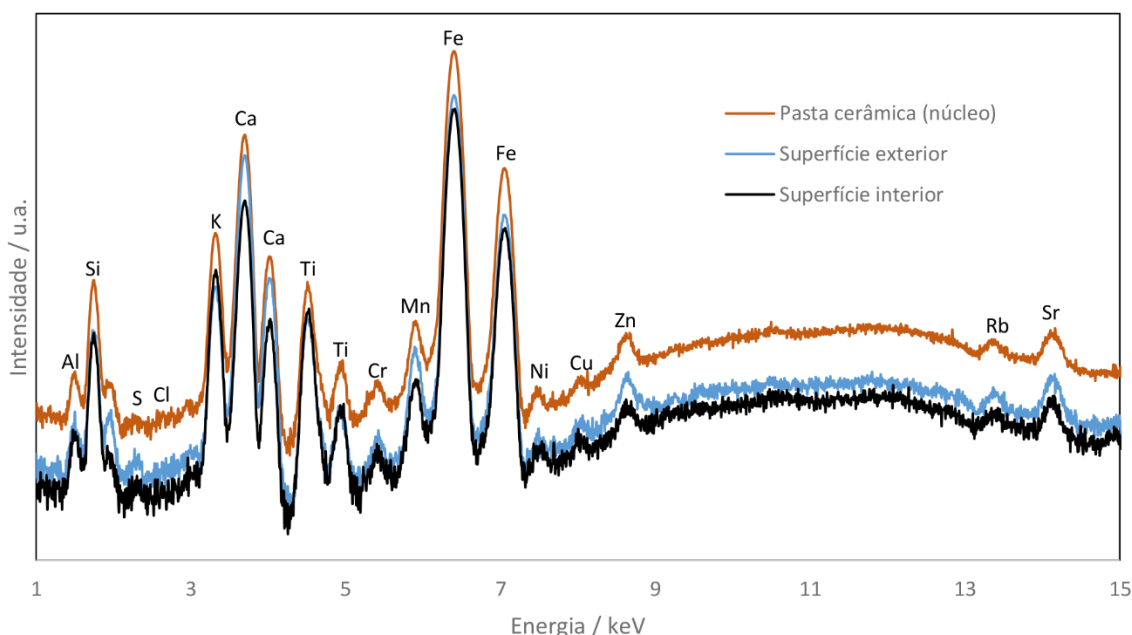


Figure 3.6: Espectros de  $\mu$ FRX-DE sobrepostos, comparando a pasta cerâmica (núcleo), a superfície interior e a superfície exterior da amostra Az100-339.

Uma vez que o equipamento de análise de  $\mu$ FRX-DE apenas deteta elementos de número atómico  $\geq 13$  (alumínio), o sódio com número atómico 11 não é detetado, o que ajudaria a comprovar esta hipótese. Deverá, assim, ser também considerada a possibilidade de estas diferenças de cor estarem relacionadas com a própria cozedura das peças ou com as condições a que estiveram expostas durante o tempo em que estiveram enterradas.

Em ambos os grupos encontra-se grande variedade de cores das pastas, como já referido e se pode observar nas Figs. 3.1 e 3.3. As cores das pastas dependem principalmente da composição da argila e da atmosfera do forno (oxidante ou redutora). Quando a atmosfera do forno é oxidante, a quantidade de óxidos de ferro e de calcite, juntamente com as características da própria argila, determinarão se uma pasta será branca, bege, amarelada ou vermelha como acontece com a maioria das peças estudadas (apenas 2 peças em cada grupo apresentam cores diferentes destas) <sup>[24]</sup>. A atmosfera redutora traduz-se em cores mais acinzentadas (Az100-341 e Az6-258). O que também pode escurecer ou mesmo enegrecer a pasta é a deposição de carbono proveniente do combustível utilizado no forno, podendo estar relacionado com isto a identificação de negro de carbono através da microscopia Raman, ainda que também tenha sido identificado em pastas mais claras. As pastas castanhas, também presentes entre as amostras aqui estudadas, (Az100-342 e Az6-257), são normalmente de mais difícil atribuição neste aspeto uma vez que poderão ser produto de uma atmosfera de cozedura parcialmente oxidante, possuir deposição de fuligem, ou a própria atmosfera de oxidação dar naturalmente origem a uma cor castanha <sup>[24]</sup>. As cores das pastas permitem, por conseguinte, verificar também semelhanças entre os dois grupos, no que toca às técnicas de cozedura que terão sido empregues. Assim, em ambos os grupos encontram-se pastas laranjas e beges, cozidas em atmosferas oxidantes, pastas acinzentadas, muito provavelmente cozidas em atmosfera redutora, e pastas castanhas, que poderão também ser resultantes de cozeduras em atmosferas oxidantes.



Quando comparamos a coesão das pastas, apenas se destaca a amostra Az100-335, um fragmento medieval que, tendo sido recolhido num despejo de produção oleira, poderá indicar que a sua falta de coesão tenha sido o motivo de descarte do mesmo. A maioria das 17 amostras são avaliadas qualitativamente como pouco porosas, uma vez que não são observados muitos poros através da análise à lupa binocular e têm uma textura homogénea.

Quando nos debruçamos sobre a análise das inclusões, verifica-se que a variação percentual das mesmas é bastante semelhante nos dois grupos perfazendo 40% a 70% da matriz, com uma distribuição quase sempre homogénea e um tamanho de grão variável entre o muito fino e o médio, com a ocorrência de inclusões maiores (> 3,3 mm) esporádicas em algumas das amostras. Apenas em 2 amostras de cada período conseguimos distinguir alguma tendência na distribuição das inclusões, podendo estar associado a isto o facto de estas amostras apresentarem inclusões um pouco maiores do que as demais amostras, sendo desta forma mais fácil de identificar uma orientação. Em ambos os grupos encontramos, como já referido, pelo menos uma amostra com as inclusões orientadas na diagonal e uma outra com as inclusões com orientação paralela à base. Estudos indicam que inclusões alinhadas diagonalmente indiciam, normalmente, a técnica de produção com torno e, inclusões alinhadas horizontalmente, paralelas à base ou bordo da peça, indiciam a produção pela técnica dos rolos, primeiramente feita à mão e depois, no nosso caso, muito provavelmente, com finalização no torno, podendo ter sido usadas pelo menos estas duas técnicas na conformação das peças <sup>[25]</sup>. A geometria das inclusões é sobretudo sub-rolada e angular, indiciando que estas últimas possam ter sido adicionadas, enquanto têmpera, durante o processo de fabrico <sup>[1]</sup>.

No que toca às cores das inclusões podemos observar grande variedade em todas as amostras (ver tabela “Cores das inclusões identificadas em cada amostra através da observação à lupa binocular” no Anexo C.1) podendo ainda apurar-se que a cor de inclusão mais frequente é a branca, presente em todas as amostras, seguindo-se a translúcida e a transparente para além da preta, amarela e vermelha.

As cerâmicas dos dois grupos cronológicos também são muito semelhantes no que diz respeito à análise mineralógica. A análise das lâminas delgadas ao microscópio petrográfico foi relevante principalmente para confirmar a existência de alguns minerais nas amostras de ambos os grupos como o quartzo, os feldspatos e a hematite, para além da deteção de minerais opacos, que poderão ser, por exemplo, a goetite também identificada por DRX <sup>[26]</sup>.

Também foi possível averiguar através desta técnica a presença de um fóssil constituído por carbonato, muito provavelmente por calcite, pelo menos na amostra Az6-258 (Fig. 3.7). Embora não se tenha conseguido observar a ocorrência de mais fósseis noutras amostras, tal facto não invalida a sua presença uma vez que a calcite não foi facilmente identificada por esta técnica. A presença de fósseis nestas pastas é espectável uma vez que, de acordo com N. Martinez, num dos barreiros que serviam a cidade de Azamor era possível observar-se fósseis misturados na argila <sup>[14]</sup>.

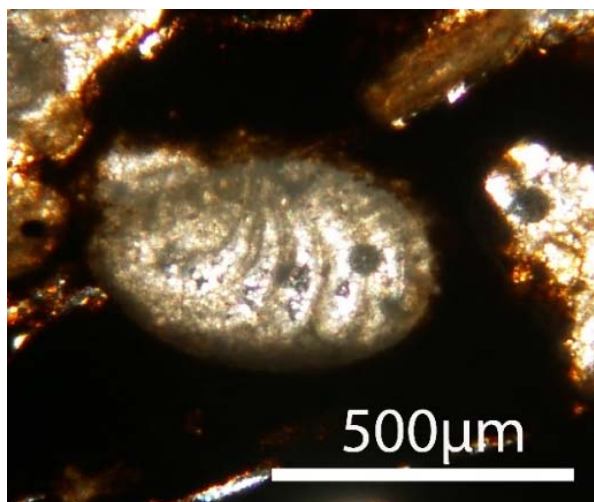


Figura 3.7: Fóssil de um foraminífero constituído por carbonato, provavelmente calcite, na amostra Az6-258.

São destacados, como minerais mais abundantes e transversais a todas as amostras, o quartzo e a calcite. A calcite pode ocorrer de diferentes formas na cerâmica arqueológica. Esta pode ser primária, se for a calcite inicial, que se encontra presente em cerâmica cozida a baixas temperaturas (<750°C), ou calcite secundária em cerâmica cozida a altas temperaturas (>800°C). No nosso caso, a cerâmica terá sido cozida a temperaturas superiores a 800°C, uma vez que ocorre a gehlenite, a anortite e/ou o diópsido. Tanto a calcite primária como a secundária podem apresentar grãos mais finos ou mais grosseiros. A calcite secundária pode resultar de uma recarbonatação, de uma precipitação ou da alteração da gehlenite<sup>[27]</sup>. A análise por lupa binocular permitiu detetar aquilo que parece ser uma “orla de reação” nos grãos grosseiros de calcite (Figs. 3.8A e B), a qual se forma quando a calcite reage com os componentes da pasta envolvente desses grãos a temperaturas superiores a 800°C. Após a calcite primária se decompor e formar óxido de cálcio, este reage com a sílica existente na pasta formando silicatos de cálcio. No entanto, a reação não é, geralmente, completa e, por isso, encontramos calcite em simultâneo com silicatos de cálcio. Isto acontece devido à temperatura e/ou tempo insuficientes de cozedura, excesso de calcite comparativamente com os silicatos "disponíveis" para a reação ou por haver grãos de calcite grosseiros que não reagem na totalidade<sup>[27]</sup>. Este último caso, será o aqui indicado nas Figuras atrás mencionadas, onde se pode observar a “orla de reação” em alguns grãos de calcite. Para confirmar, sem margem para dúvidas, esta interpretação do observado em secção transversal teriam de ter sido feitas análises térmicas e por SEM (Scanning Electron Microscope), o que não foi possível realizar neste estudo.

Também se observou nas pastas cerâmicas de ambos os períodos cronológicos outra forma de calcite que poderá ser precipitada e que se revela através da ocorrência de cristais poliédricos (Figs. 3.9A e B). Na calcite precipitada estes cristais poliédricos ocorrem quando, já num contexto de enterramento, existe a infiltração de soluções de carbonato provenientes do solo (resultando, normalmente, de solos ricos em bicarbonato de cálcio) que originam a precipitação do carbonato de cálcio nos poros e fissuras existentes nas pastas cerâmicas, através da reação  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ <sup>[27]</sup>.

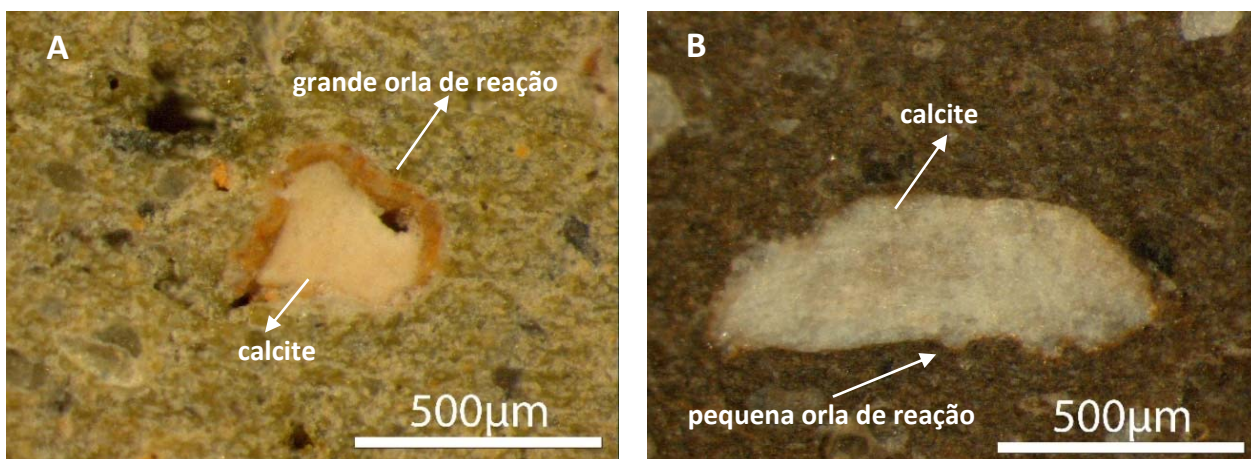


Figura 3.8: Calcite recarbonatada, identificada através da orla de reação à volta da inclusão. A) amostra medieval Az100-335 e B) amostra moderna Az6-258.

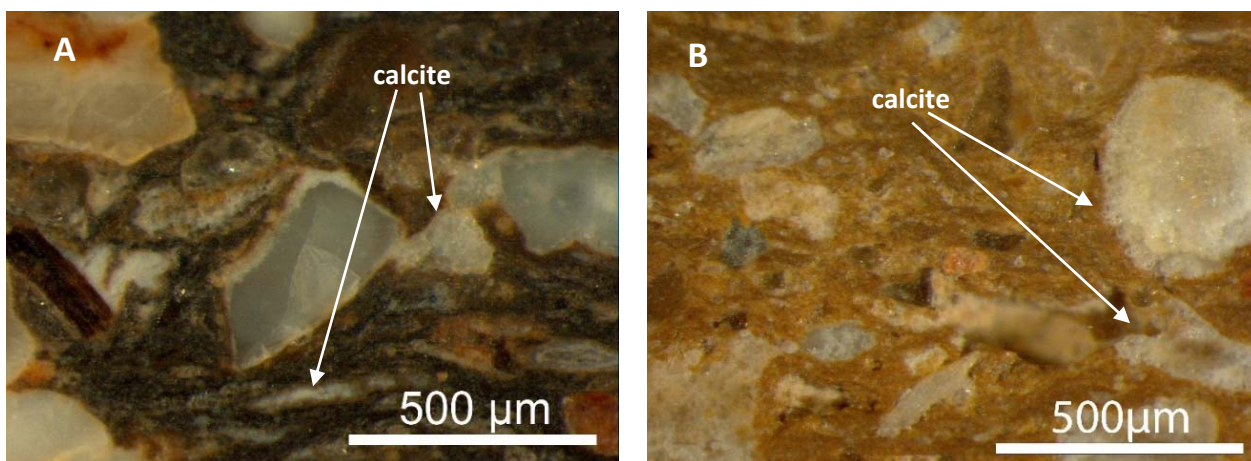


Figura 3.9: Calcite precipitada em poros e fissuras, identificada através da formação de cristais poliédricos. A) amostra medieval Az100-341 e B) amostra moderna Az6-257.

A gehlenite presente em 9 das 10 amostras medievais e em 3 das 7 amostras modernas, é um silicato de alumínio e cálcio que se forma a partir da calcite, durante a cozedura de pastas calcíticas acima dos 800°C <sup>[28]</sup>. A estas temperaturas ocorre a decomposição da calcite, libertando-se CO<sub>2</sub> e formando-se óxido de cálcio (CaO), que ao reagir com a sílica existente na pasta cerâmica, forma silicatos de cálcio como as já referidas gehlenite, anortite e dióxido (piroxena), todos presentes na maioria das amostras, sendo que não há nenhuma das amostras que não possua pelo menos um deles. A presença destes compostos indica temperaturas de cozedura superiores aos 800-950°C, que terão ocorrido quer na manufatura das cerâmicas medievais, quer na das modernas <sup>[27]</sup>. A ocorrência de oxi-hidróxidos de ferro também é transversal aos dois grupos, tanto na forma de goetite, como de hematite (identificada pela microscopia Raman e microscopia petrográfica) e de magnetite (identificada por microscopia Raman) (Fig. 3.10), embora a semi-quantificação por DRX indique que os oxi-hidróxidos de ferro estão presentes em ambos os grupos apenas de forma vestigial. Os valores certificados das bandas/vibrações que confirmam com que minerais nos deparamos na microscopia Raman, encontram-se no Anexo C.2.

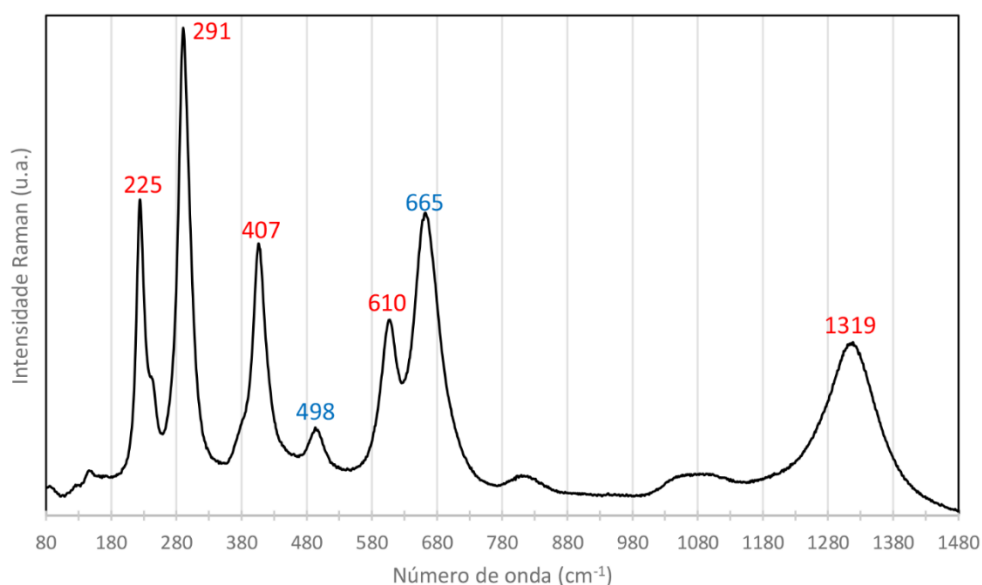


Figura 3.10: Espectro Raman da amostra Az6-254 com as vibrações da hematite (vermelho) e da magnetite (azul) assinaladas.

A não identificação através dos difractogramas (como se verá na Fig. 3.11) de hematite e magnetite não invalida a sua presença porque, para além dos espectros serem bastante semelhantes e existirem misturas de fases, as cerâmicas estudadas são antigas, pelo que a existência de fases hidratadas e hidroxiladas de ferro que resultam da hematite é normal, assim como a presença da magnetite.

À superfície da Terra, a hematite é comumente um mineral de alteração da magnetite, bem como de outros minerais ricos em ferro. Por um lado, a identificação de magnetite pode estar relacionada com a sua presença na própria matéria-prima da argila. Por outro lado, a caracterização de oxi-hidróxidos de ferro na cerâmica é, por vezes, difícil, observando-se variação de fragmento para fragmento. Isto pode ser explicado pelo processo de manufatura da cerâmica arqueológica, que é baseado na queima de uma mistura de material sem o controlo preciso da temperatura ou da atmosfera do forno, tendo por consequência a formação de óxidos com diferentes graus de cristalinidade <sup>[29]</sup>. Uma vez que não seria fácil controlar a atmosfera do forno aquando da cozedura das cerâmicas, pode suspeitar-se que em algum momento da cozedura e/ou em algumas zonas do forno as peças tivessem sido sujeitas a um ambiente pobre em oxigénio e ocorresse deste modo uma redução pontual de hematite existente na matéria-prima, gerando, desta forma, magnetite ou este mineral pode ter-se mantido total ou parcialmente na matéria-prima original.

A presença de negro de carbono em algumas das pastas pode estar relacionada com a deposição de fuligem durante a cozedura, sendo que esta atmosfera “fumada” pode ser ou não induzida <sup>[24]</sup>. Por outro lado, a ocorrência de negro de carbono pode estar associado a uma contaminação posterior devido à utilização das peças enquanto cerâmica utilitária, em fogo, acontecendo uma deposição de fuligem na superfície.

A Fig. 3.11, apresentando uma sobreposição de todos os difractogramas resultantes da análise das pastas por DRX permite fazer a uma rápida comparação entre a composição mineralógica das mesmas, onde se podem verificar as semelhanças já indicadas entre as diversas pastas cerâmicas.



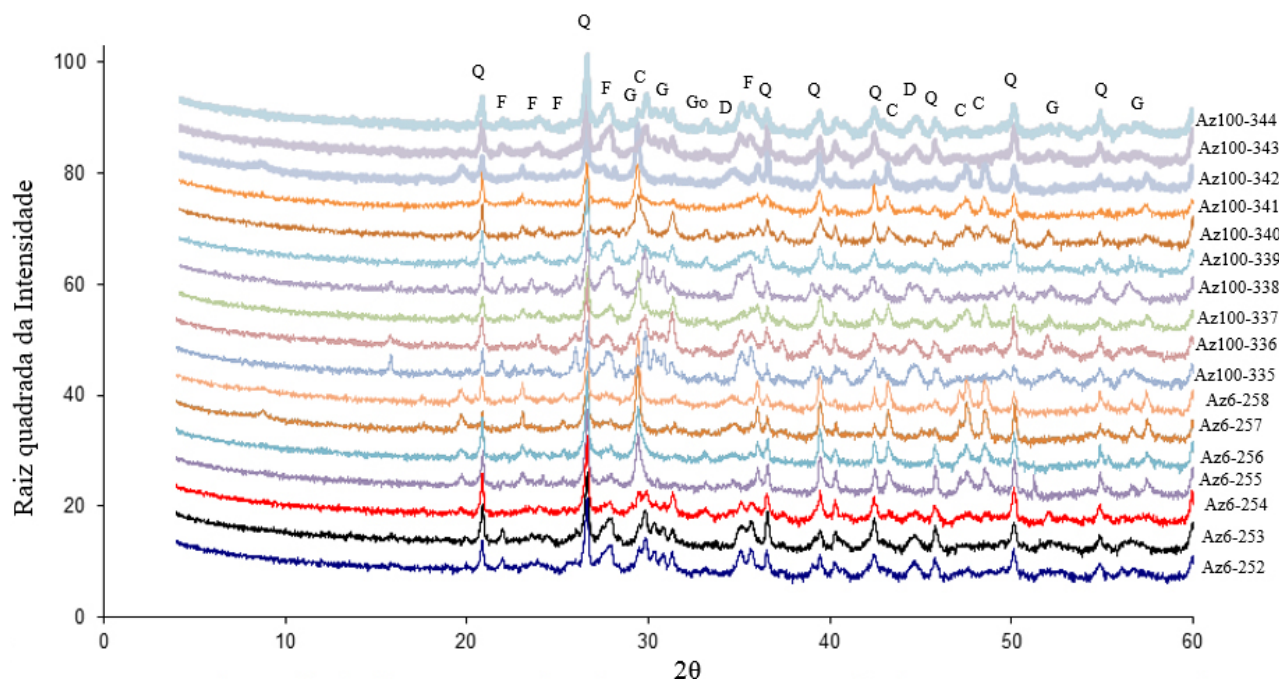


Figura 3.11: Sobreposição dos difractogramas adquiridos para as 17 amostras analisadas por DRX. Q – Quartz; C – Calcite; F – Feldspatos; G – Guelenite; Go – Goetite.

Por fim, podem comparar-se os valores obtidos com a análise química, sendo que estes indicam que as pastas são calcíticas. Nestas, a composição em óxidos maioritários é geralmente 44 e 59% (m/m) para o  $\text{SiO}_2$ , 16-28% (m/m) para o  $\text{CaO}$ , e 11-14% (m/m) para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [30-31].

Na Tabela 3.8 apresenta-se o valor máximo e mínimo para cada um dos óxidos mais abundantes.

Tabela 3.8: Valores mínimos e máximos da concentração dos óxidos mais abundantes nas amostras medievais e modernas.

% (m/m)	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
<b>MEDIEVAIS</b>				
<b>máximo</b>	55,6	30,4	14,3	7,9
<b>mínimo</b>	39,5	12,3	10,1	5,2
<b>MODERNAS</b>				
<b>máximo</b>	54,7	23,2	13,8	6,9
<b>mínimo</b>	36,3	15,0	9,5	4,9

Como se pode observar, em ambos os grupos cronológicos existe uma grande variação na composição química das pastas cerâmicas, sobretudo no que concerne aos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ . Contudo, os valores máximos e mínimos da concentração de cada um dos óxidos são, em geral, semelhantes em ambos os grupos e esta dispersão pode dar algumas informações importantes. Por um lado, podem indicar que as matérias-primas sejam de barreiros diferentes. Por outro, a dispersão de valores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$  pode indicar que, em ambos os grupos,

as inclusões de quartzo e de calcite presentes tenham muito provavelmente sido adicionadas enquanto têmpera. Já quando os teores são semelhantes, isso pode indicar que provenham da matéria-prima do mesmo barreiro [27].

Foram também comparados os teores dos óxidos maioritários entre si através de diagramas binários, por forma a perceber se havia alguma distinção entre os dois grupos, mas não se obteve qualquer tipo de diferenciação (Fig. 3.12A e B). Também os oligoelementos foram comparados entre si e os resultados de igual forma não acusaram diferenças entre os dois grupos, exceto quando a comparação foi feita com o manganês (Mn).

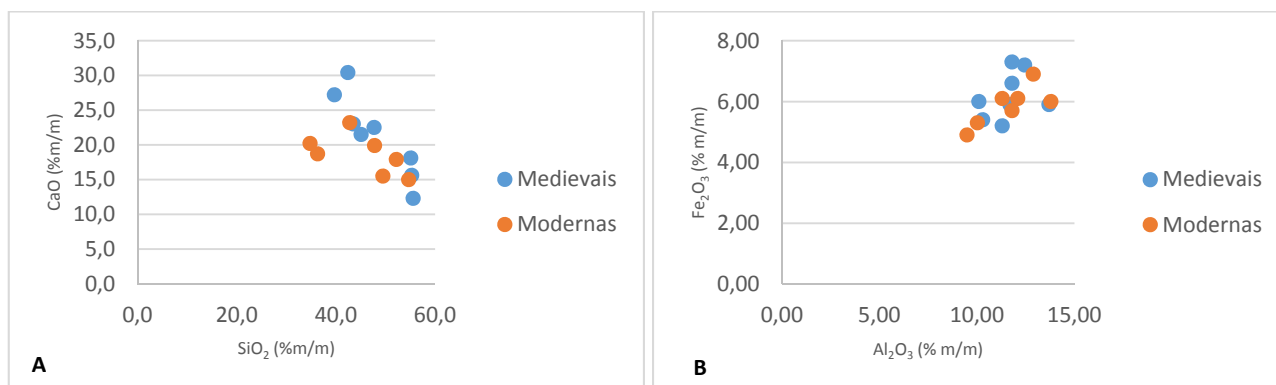


Figura 3.12: Diagramas binários com a relação entre óxidos maioritários das amostras medievais e modernas. A) comparação entre CaO e SiO<sub>2</sub> e B) comparação entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

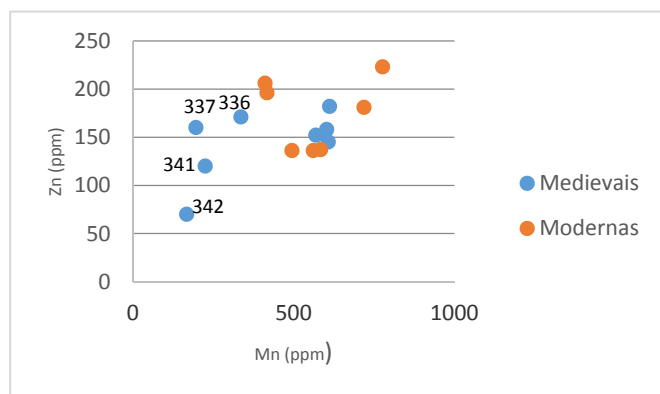


Figura 3.13: Diagrama binário com a relação entre o Mn e o Zn.

Na comparação das concentrações dos diversos oligoelementos com a do manganês parecem formar-se dois grupos distintos dentro das peças medievais (Fig. 3.13). Um destes grupos, que se destaca do resto das amostras (incluindo modernas), é composto pelas amostras Az100-336, Az100-337, Az100-341 e Az100-342. Estas peças não possuem semelhanças evidentes entre si a nível textural e, a nível mineralógico, também não possuem nenhuma semelhança ou diferença que se destaque das restantes amostras. Tendo em conta a pequena amostragem com que se trabalhou, esta diferenciação de grupos poderá não ser significativa.

Em suma, os resultados obtidos e as comparações feitas apontam, de facto, para que a(s) fonte(s) de matérias-primas e as técnicas de produção empregues se tenham mantido as mesmas nos dois períodos cronológicos em causa (medieval e moderno). É ainda possível sugerir que estas peças sejam uma produção local, devido à presença de antigos fornos e zonas de produção oleira em Azamor. Além disso, as matérias-primas utilizadas são muito provavelmente da região, uma vez que existem solos pertencentes ao Terciário, nos quais é vulgar a presença de barreiro e é conhecida a presença de barreiros na região de Azamor.

## CONCLUSÃO

Por ser um dos mais comuns e bem conservados materiais encontrados na maioria das escavações arqueológicas, a cerâmica arqueológica é um dos principais elementos caracterizadores da civilização humana. Tal facto faz dela um importante objeto de estudo, sendo que a determinação da composição de cerâmicas antigas é particularmente relevante para o conhecimento da produção e distribuição destes materiais no passado.

Na presente dissertação apresentou-se o estudo arqueométrico de 17 fragmentos de cerâmica recolhida na cidade marroquina de Azamor, em que 10 dos fragmentos são de cerâmica medieval e 7 de cerâmica moderna. Este estudo teve como objetivo determinar se a fonte de matérias-primas e as técnicas de produção se mantiveram as mesmas em ambos os períodos cronológicos.

A análise textural, realizada não só através da observação à vista desarmada, mas também recorrendo à lupa binocular, à microscopia petrográfica e à análise digital com *Adobe Photoshop®*, evidenciou bastantes semelhanças entre os dois grupos. Embora os fragmentos apresentem alguma diversidade textural no que diz respeito às cores das pastas e acabamento de superfície (dentro e fora do mesmo período cronológico), a nível da textura, da porosidade e coesão da pasta, assim como a dimensão, as formas e a percentagem de elementos não-plásticos, os dois períodos assemelham-se bastante.

A análise mineralógica, fazendo uso da difração de raios X, da microscopia Raman e da microscopia petrográfica, revela uma grande semelhança entre os dois grupos, sobressaindo como principais minerais identificados o quartzo, a calcite, os oxi-hidróxidos de ferro (hematite, magnetite e goetite), os feldspatos, a piroxena, e a gehlenite, indiciando estes últimos que se trata de cerâmicas, quer umas quer outras, cozidas a temperaturas superiores a 800-950°C.

Por fim a análise química, por micro-fluorescência de raios X dispersiva de energias, permitiu verificar também composições químicas bastantes semelhantes entre os dois grupos, indicando também teores comuns de pastas calcíticas. Os principais óxidos identificados e quantificados são, em ordem de abundância, o  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$ . Mas a variação de teores em alguns dos elementos, sobretudo o Si e Ca, é grande em qualquer dos grupos, o que pode indicar a adição de quartzo e de calcite enquanto têmpera. Os vidrados analisados apresentam as características de vidrados plúmbricos verdes, coloridos com Cu e Fe.

Feita a análise textural, mineralógica e química das cerâmicas dos dois períodos cronológicos (medieval e moderno), foi assim possível identificar numerosas semelhanças entre os dois grupos, o que indica que a fonte de matérias-primas e as técnicas de produção empregues se devem ter mantido as mesmas ao longo do tempo, sendo possível que estes artefactos cerâmicos tenham sido produzidos em Azamor, não só pela tradição oleira que a cidade possuía desde a Idade Média até inícios do século XX, mas também pelo testemunho físico da presença de restos de fornos e zonas de produção oleira existentes naquela cidade. Também é provável que as matérias-primas utilizadas sejam também da região circundante de Azamor, uma vez que nessa zona existem solos pertencentes ao Terciário, nos quais é comum a presença de barreiros.

Por fim, deverá referir-se que este estudo sobre as cerâmicas de Azamor é importante, principalmente por não existirem até à data outros estudos que tenham por objetivo a caracterização arqueométrica desta cerâmica. Os dados obtidos no presente trabalho podem, por isso, contribuir para o estabelecimento e desenvolvimento de uma base de dados, referente à cerâmica arqueológica de Marrocos. Na continuação desta dissertação poderão e deverão ser feitos estudos com o intuito de conseguir dados estatisticamente mais significativos, fazendo o uso de uma maior amostragem, além de a complementar com a análise de amostras de barreiros da região.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RICE, P. (1987). *Pottery Analysis: A sourcebook*, The University of Chicago Press, Chicago/London.
- [2] BUYS, S.; OAKLEY, V. (1993). *Conservation and Restoration of Ceramics*, Butterworth-Heinmann, Oxford.
- [3] SALANOVA, L.; SHERIDAN, A. (2013). *When the Potter Make the Story*, The European Archaeologist 40, pp. 80-82.
- [4] CLOP, X.; ESTRADA, M.; SALANOVA, L. (2014). *Raw Material Management in the First Pottery Production of the Mediterranean Basin: A Developing Project*, The Old Potter's Almanack, 19 (1), pp. 26-31.
- [5] CALLISTER, JR.; WILLIAM, D. (1991). *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 2ª Edição, John Wiley & Sons Inc, New York.
- [6] BARCLAY, K. (2001). *Scientific Analysis of Archaeological Ceramics: A Handbook of Resources*, Oxbow Books, Park End Place, Oxford.
- [7] THOMAS, L. (1995). *De Ceuta a Timor*, Memória e Sociedade, DIFEL.
- [8] CRUZ, M. (1970). *Documentos Inéditos para a História dos Portugueses em Azamor*, Arquivos do Centro Cultural Português, Fundação Calouste Gulbenkian, Paris, pp. 105-106.
- [9] CORREIA, J. (2008). *Implantação da Cidade Portuguesa na Africa do Norte: da tomada de Ceuta a Meados do Século XVI*, Faculdade de Arquitetura da Universidade do Porto, Porto, pp. 294.
- [10] TEIXEIRA, A.; KARRA, A.; CARVALHO, P. (No prelo). *La Ceramic Medieval de Azemmour*, Actas do 10º Congresso Internacional de Cerâmica Medieval e Moderna do Mediterrâneo, Campo Arqueológico de Mertola.
- [11] TEIXEIRA, A.; KARRA, A. (2008). *Fouilles Archéologiques à Azemmour: Rapport des Résultats de la Mission de 2008*, Direção do Património Cultural de Marrocos e Centro de História d'Além-Mar.
- [12] FARINHA, A. (1999). *Os Portugueses em Marrocos*, Instituto Camões, Coleção Lazuli, Lisboa.
- [13] SANTOS, J. (2007). *Portugal e Marrocos: Da Confrontação à Cooperação*, Santa Cruz do Cabo de Gue d'Agoa de Narba, Estudo e Crónica, Palimage Editores, Viseu.
- [14] MARTINEZ, N. (1965). *Notes sur la poterie et les potiers d'Azemmour*, Journal de la Société des Africanistes, 35 (35-2), pp. 251-282
- [15] TEIXEIRA, A.; KARRA, A. (2009). *Fouilles Archéologiques à Azemmour: Rapport des Résultats de la Mission de 2009*, Direção do Património Cultural de Marrocos e Centro de História d'Além-Mar.

- [16] TEIXEIRA, A.; KARRA, A. (2010). *Fouilles Archéologiques à Azemmour: Repport des Résultats de la Mission de 2010*, Direção do Património Cultural de Marrocos e Centro de História d'Além-Mar.
- [17] TEIXEIRA, A.; KARRA, A.; CARVALHO, P. (No prelo). *Le Cotidienne de la Ville de Azzemour Pourt Modern*, Arqueologia Medieval 13, Campo Arqueológico de Mértola.
- [18] CABRAL, J. (1991). *Arqueometria*, Revista Colóquio/Ciências, Ano 3, Número 7; pp. 58-79.
- [19] RIEDERER, J. (2004). *Thin Section Microscopy Applied to the Study of Archaeological Ceramics*, Hyperfine Interactions, pp. 143-158.
- [20] CARIATI, F.; BRUNI, S. (2000). *Raman Spectroscopy*, Modern Analytical Methods in Art and Archaeology, Enrico Ciliberto and Giuseppe Spoto (eds.).
- [21] SANTACREU, D. (2014) *Identifying Spathic Calcite Recipe in Arqueological Ceramics: Possibilities and Limitations*, Cerâmica 60, pp. 379-391.
- [22] CABRAL, J. (1981). *Determinação da Proveniência de Cerâmicas*, Arqueologia, Número Quatro, pp. 74-75.
- [23] PICON, M.; THIRIOT, J.; VALLAURI, L. (1995). *Le Vert et Le Brunt: De Kairouan à Avignon, Ceramiques du X<sup>e</sup> au XV<sup>e</sup> Siècle*, Reunião dos Museus Nacionais, Museu de Marseille.
- [24] SHEPARD, A. (1976). *Ceramics for the Archaeologist*, Carnegie Institution of Washington, Braun-Brumfield, Washington D.C..
- [25] MALAINEY, M. (2011). *A Consumer's Guide to Archaeological Sience: Analytical Tecniques*, Manuals in Arqueaeological Method, Theory and Technique, Springer, Nova Iorque.
- [26] BARRETO, J. (2011). *Cerâmicas de Ornatos Brunidos de Povoados do Bronze Final do Sudoeste da Bacia do Enxoé: Caracterização Química, Mineralógica e Textural*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- [27] FABBRI, B.; GUALTIERI, S.; SHOVAL, S. (2014). *The Presence of Calcite in Archeological Ceramics*, Journal of the European Ceramics Society 34, pp. 1899-1911.
- [28] SHOVAL, S.; GAFT, M.; BECK, P.; KIRSH, Y. (1993). *Thermal behavior of limestone and monocrystalline calcite tempers during firing and their use in ancient vessels*, Journal of Thermal Analisys, vol 40, pp. 263-273.
- [29] MENEZES, J.; SOUZA, W.; SANTANA, G. (2013). *Caracterização de óxidos de ferro presentes em fragmentos cerâmicos de Terra Preta de Índio*, Scientia Amazonia, 2 (3), pp. 4-10.
- [30] MOLERA, J.; PRADELL, T.; VENDRELL-SAZ, M. (1998). *The Colour of Ca-rich Ceramic Pastes: Origin and Characterization*, Applied Clay Science, 13, pp. 187-202.
- [31] MIRTI, P. (1998). *On the use of Colour Coordinates to Evaluate Firing Temperatures of Ancient Pottery*, Archaeometry, 40 (1), pp. 45-57.

# ANEXOS

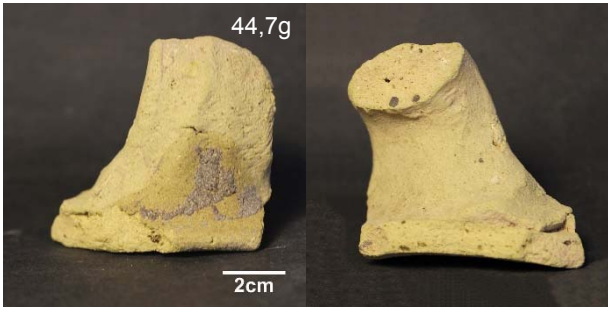
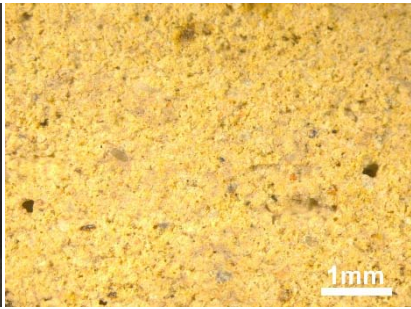
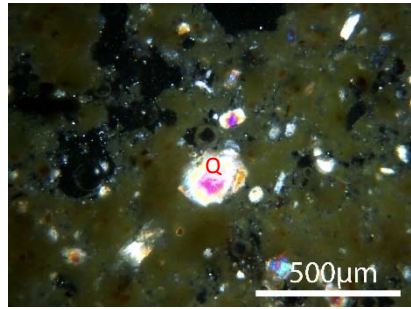
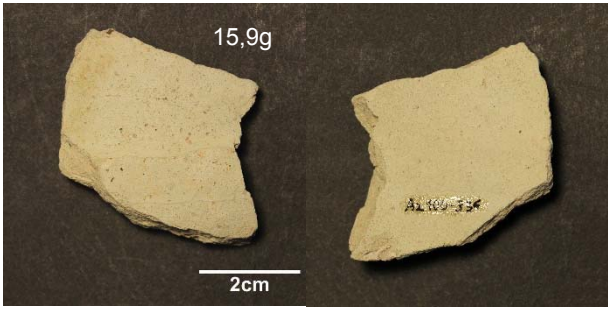
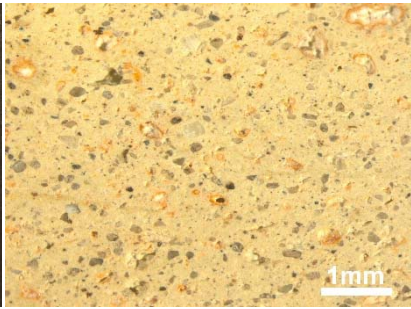
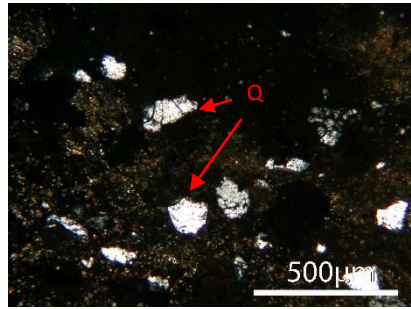

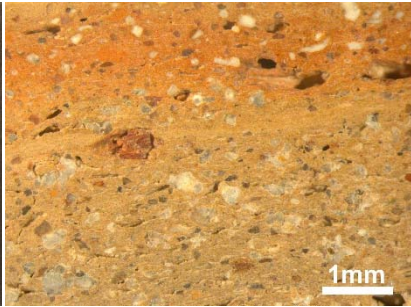
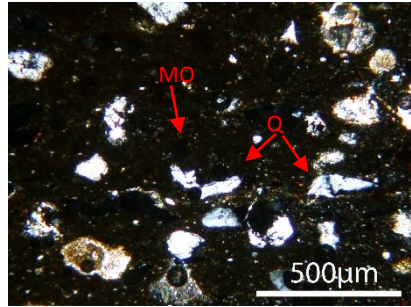
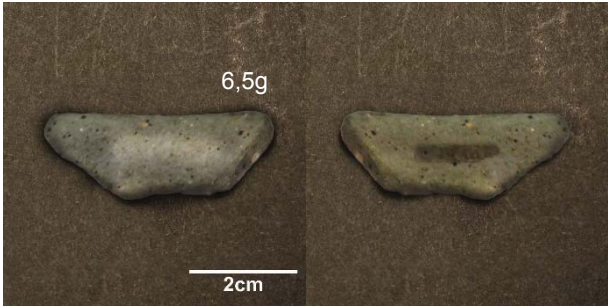
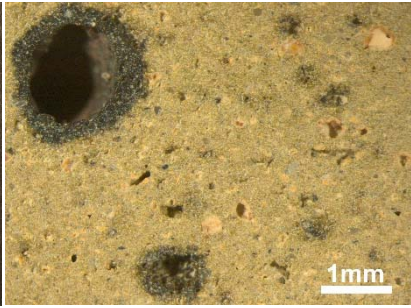
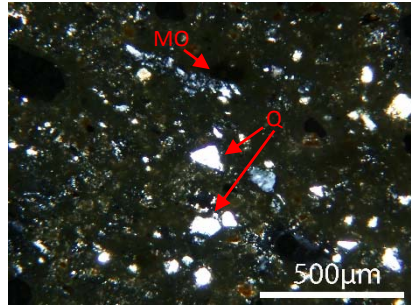
<b>Anexo A: Fragmentos em Estudo com Respetivas Secções Transversais Polidas e Lâminas</b>	
<b>Delgadas</b>	<b>31</b>
Fotografias gerais dos fragmentos (frente/verso), secções transversais (ampliação de 25x), lâminas delgadas (luz polarizada - nicóis cruzados).	
<b>Anexo B: Processo de Preparação das Amostras para Análise</b>	<b>35</b>
Preparação inicial, secções transversais polidas, lâminas delgadas, pós (pós em agregados não orientados e pastilhas).	
<b>Anexo C: Resultados das Análises Textural, Mineralógica e Química</b>	<b>38</b>
<b>C.1: Resultados da Análise Textural</b>	<b>38</b>
Pasta cerâmica (componente plástica); inclusões (componente não-plástica), cores das inclusões detetadas em cada amostra, imagem de um grão representativo de cada uma das cores identificadas nas amostras, análise digital das microfotografias com o software <i>Adobe Photoshop®</i> .	
<b>C.2: Resultados da Análise Mineralógica</b>	<b>42</b>
Minerais identificados com discriminação de técnicas, espectros e bandas/vibrações referentes aos principais minerais detetados por microscopia Raman, fórmulas químicas dos minerais identificados.	
<b>C.3: Resultados da Análise Química dos Padrões de Argila</b>	<b>45</b>
Valores certificados e medidos dos padrões de argilas.	
<b>Anexo D: Intervenção de Conservação e Restauro de Cerâmicas Arqueológicas de Azamor</b>	<b>46</b>
<b>D.1: Diagnóstico e Metodologia de Intervenção</b>	<b>46</b>
Condições de trabalho, estado das peças e passo a passo da intervenção de conservação e restauro. Exemplos de peças com o “antes e depois” da intervenção.	
<b>D.2: Exemplo do Processo de Dessalinização de uma Peça</b>	<b>56</b>
<b>Referências Bibliográficas usadas nos Anexos</b>	<b>57</b>



## Anexo A: Fragmentos em Estudo com Respetivas

### Secções Transversais Polidas e Lâminas Delgadas

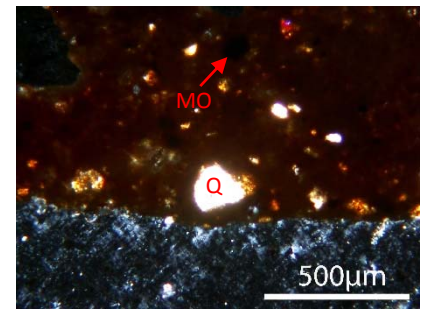
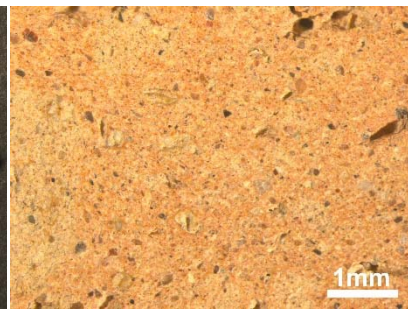
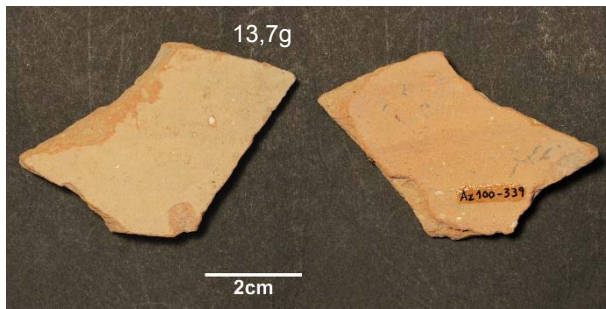
Tabela 1: Identificação dos fragmentos medievais analisados e respetivas secções transversais polidas e lâminas delgadas.

FRAGMENTOS MEDIEVAIS (sécs. XIV e XV)				
Nº	Fotografia geral		Secção transversal polida	Lâmina delgada (Luz polarizada-nicóis cruzados)
	Superfície externa	Superfície interna	Ampliação: 25x	“F” Feldspatos; “H” Hematite; “Q” Quartzo; “MO” “Minerais Opacos
Az100 – 335*				
Az100 – 336				
Az100 – 337				
Az100 – 338				

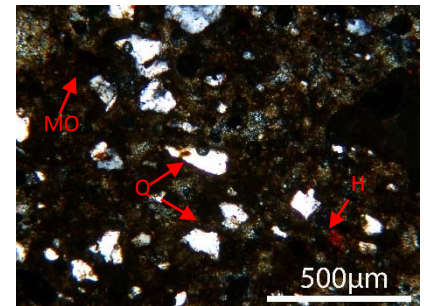
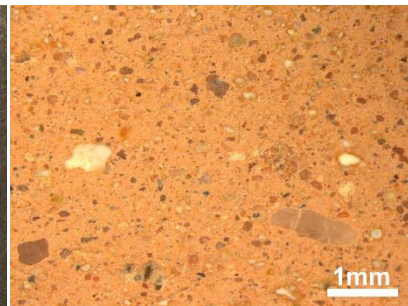
\*Asa. Apresentam-se dois aspectos da mesma.



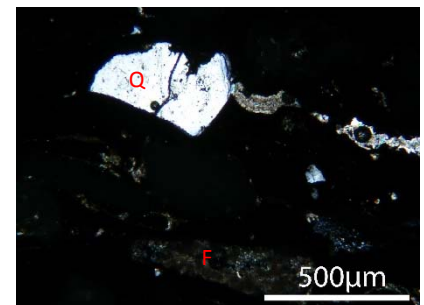
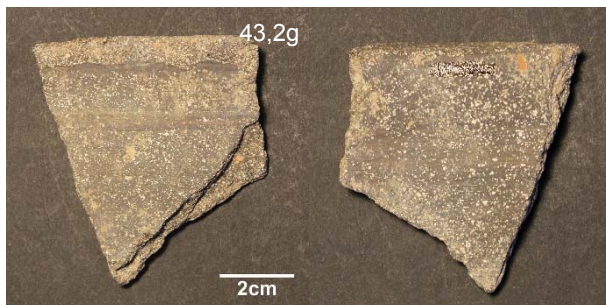
Az100 – 339



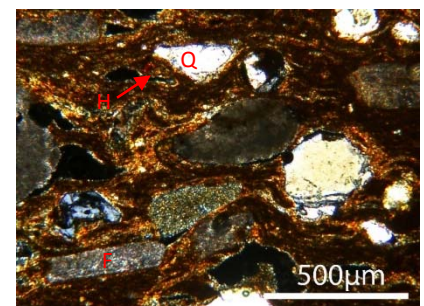
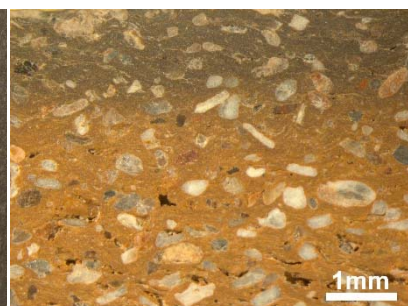
Az100 – 340



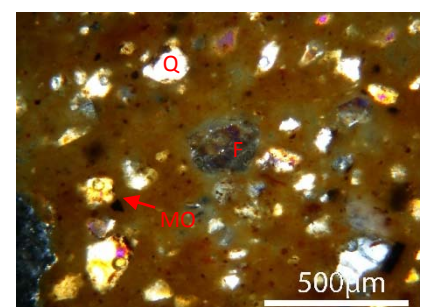
Az100 – 341



Az100 – 342



Az100 – 343



Az100 – 344

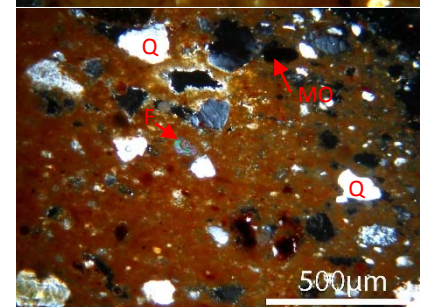
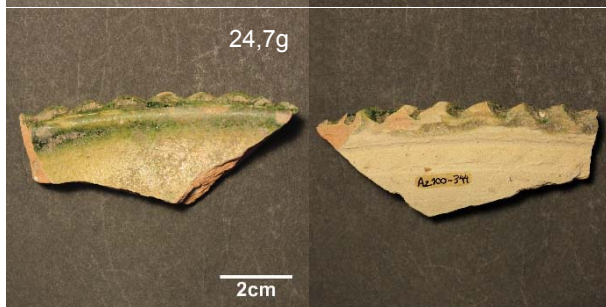


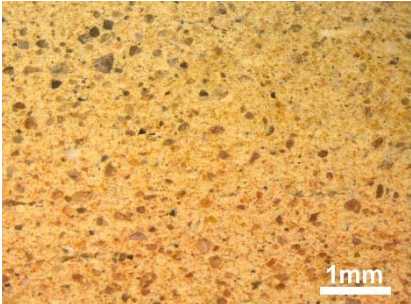
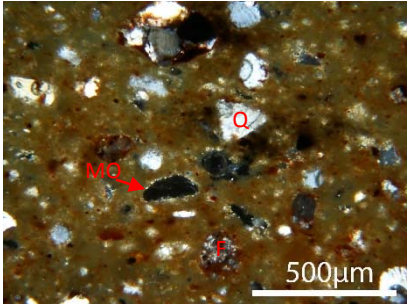
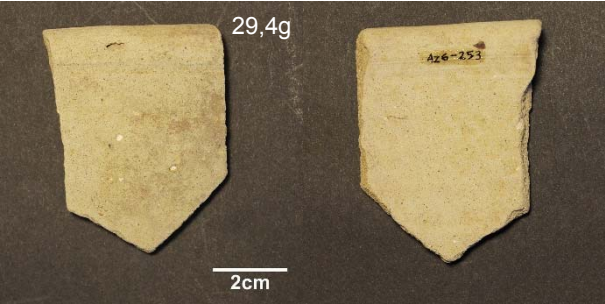

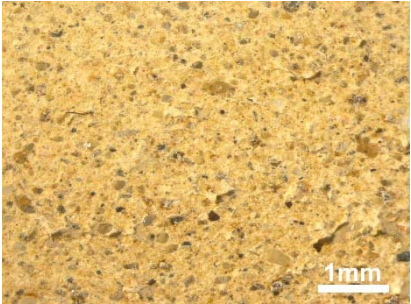
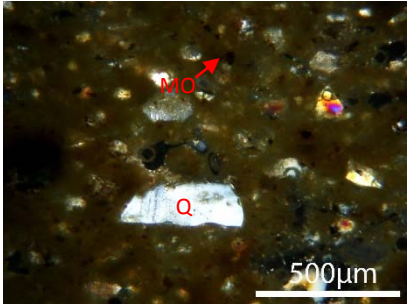


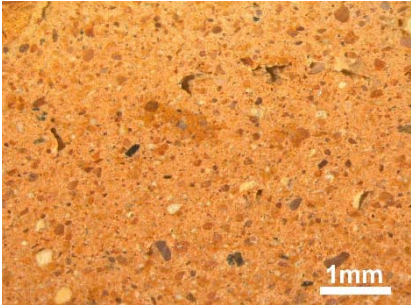
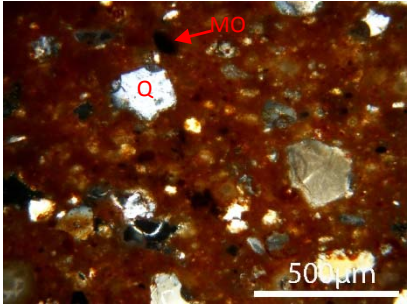
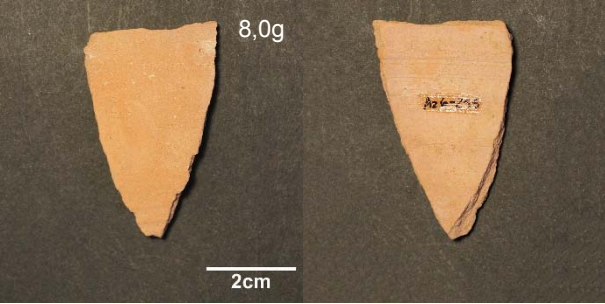

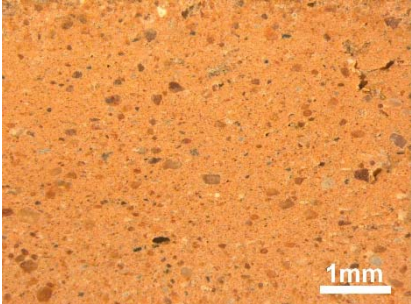
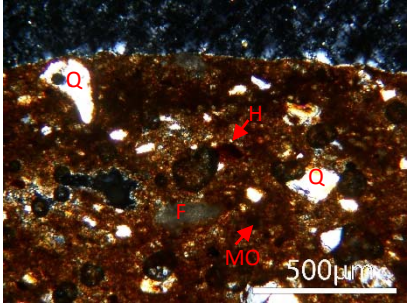
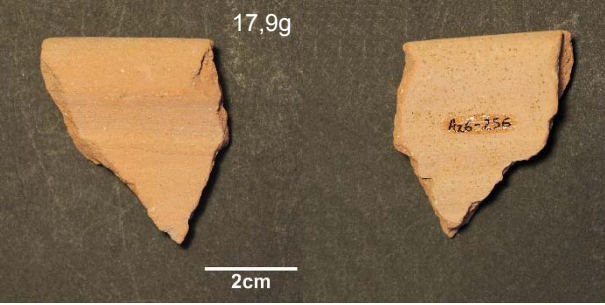

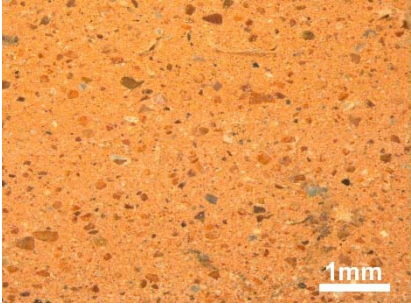
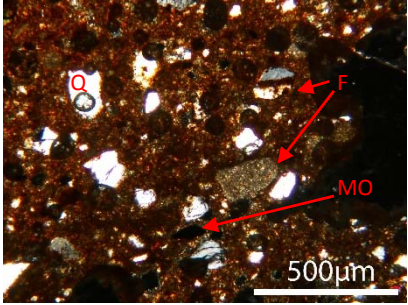


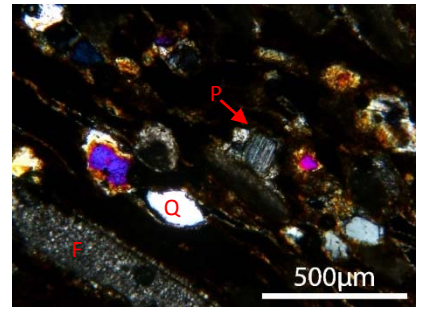
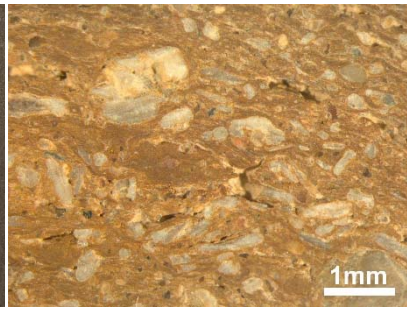
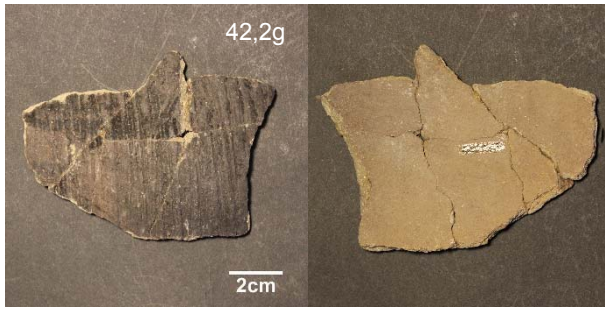


Tabela 2: Identificação dos fragmentos modernos analisados e respectivas secções transversais polidas e lâminas delgadas.

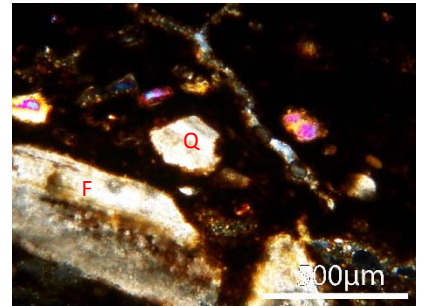
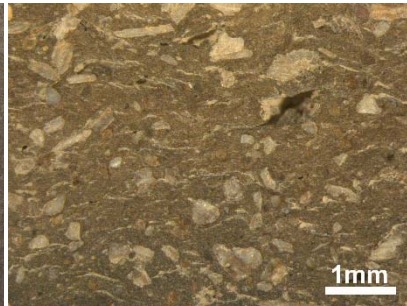
FRAGMENTOS MODERNOS (sécs. XVII e XVIII)				
Nº	Fotografia geral		Secção transversal polida	Lâmina delgada (Luz polarizada-nicóis cruzados) "F" Feldspatos; "H" Hematite; "Q" Quartz; "MO" "Minerais Opacos
	Sperfície externa	Superfície interna		
Az6 – 252				
Az6 – 253				
Az6 – 254				
Az6 – 255				
Az6 – 256				



Az6 – 257



Az6 – 258





## Anexo B: Processo de Preparação das Amostras para Análise

### *Preparação Inicial:*

Os fragmentos foram devidamente limpos, recorrendo a água corrente e a uma escova suave, de forma a remover resíduos de terra proveniente do solo de onde foram exumadas. Foram deixados secar completamente ao ar livre.

De seguida foram agrupados segundo o período cronológico a que pertencem (medieval ou moderno) e feita a marcação do número de inventário, tendo em atenção o local de exumação dentro da cidade de Azamor. As amostras medievais receberam a inicial “Az100” e as modernas “Az6”, códigos indicados pelos arqueólogos envolvidos na missão. A cada fragmento foi depois atribuído um número único e sequencial, tendo em conta todo o espólio recolhido na missão de Azamor. Assim, as amostras medievais foram identificadas com os números de inventário de “Az100 – 335” a “Az100 – 344” e as amostras modernas de “Az6 – 252” a “Az6 – 258”, o que perfaz o total de 17 amostras que foram facultadas para o estudo.

Os números de inventário foram marcados nos fragmentos com tinta-da-china preta, aplicada com uma caneta *Rotring* com ponta de 0,35 mm de espessura (Fig. 1). A marcação é feita sobre uma camada fina de Paraloid B72 em acetona a 20% (p/V), previamente aplicada na superfície, e protegida da mesma forma. Este procedimento é importante não só para evitar que a tinta penetre na pasta cerâmica, mas também porque permite a remoção fácil da marcação apenas com acetona. Feita a marcação, os fragmentos foram pesados, medidos e fotografados (ver Anexo A).



Figura 1: Marcação do número de inventário num dos fragmentos

Antes de proceder à amostragem para os diversos tipos de análise, foi feita a análise por  $\mu$ -fluorescência de raios X dispersiva de energias aos vidrados presentes nos fragmentos “Az100 – 343” e “Az100 – 344”, e às superfícies de todas as amostras, uma vez que para fazer, por exemplo, as pastilhas de pó, aquelas tinham de ser destruídas em grande parte. Nesta análise é fundamental a obtenção destas pastilhas de pó para que os elementos químicos fiquem distribuídos uniformemente, de modo que a

área abrangida pelo feixe (que tem cerca de  $70\ \mu\text{m}^2$  de diâmetro) seja representativa da totalidade da amostra.

Consoante o tipo de análise, foram depois preparados três tipos de amostra: secções transversais polidas, para a análise à lupa binocular e para a microscopia Raman; lâminas delgadas para a microscopia petrográfica, e pós e pastilhas para a difração de raios X e  $\mu$ -fluorescência de raios X dispersiva de energias (Fig. 2).

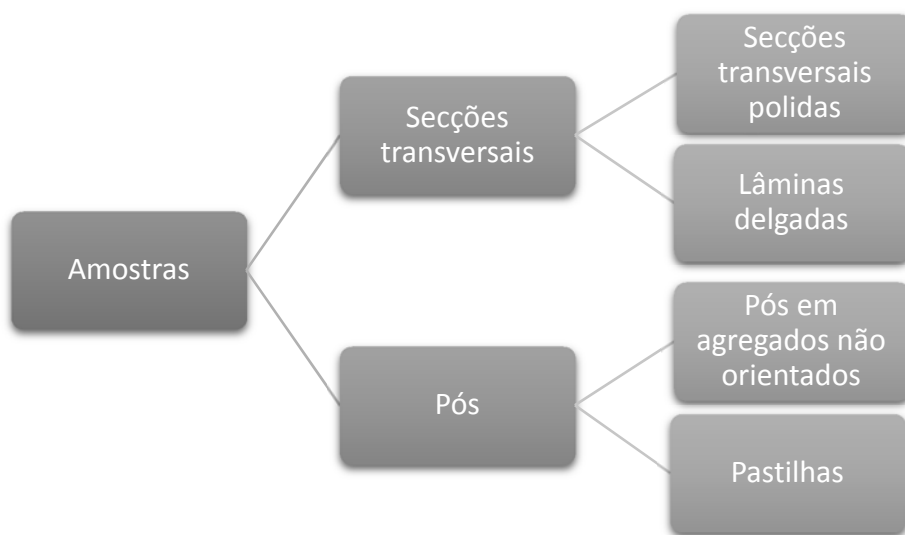


Figura 2: Tipos de amostras utilizadas

## 1. Secções Transversais

Para produzir as secções transversais foram feitos cortes nos fragmentos nas áreas indicadas na Fig. 3. Sempre que possível, o corte foi feito paralelo à base da peça (tangencial), sendo que apenas na amostra Az100-338 não foi possível obter o corte nessa orientação, como indica a figura, por possuir dimensões muito reduzidas para tal. O corte foi efetuado com uma serra de precisão *Revolution XT*.

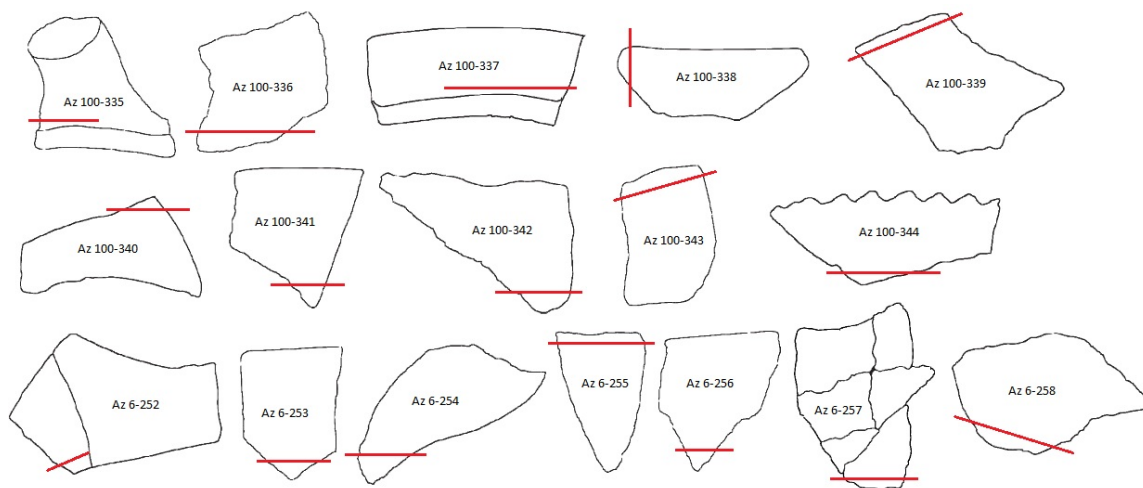


Figura 3: Esquema dos fragmentos estudados com a indicação a vermelho das zonas onde foi feito o corte para as secções transversais

## 1. Secções Transversais:

### 1.1. Secções transversais polidas:



Figura 4: Secção transversal polida (Amostra Az100-337).

Preparação: Após o corte acima referido, as secções obtidas foram niveladas e polidas com lixas *Micromesh* de diferentes granulometrias até se obter uma superfície lisa. No final foram lavadas e colocadas numa estufa a 90° C para secarem (Fig. 4).

### 1.2. Lâminas delgadas:



Figura 5: Lâmina Delgada (Amostra Az100-337).

Preparação: Antes da colagem da secção trasversal à lâmina de vidro (Fig. 5), este foi despolido para garantir uma melhor adesão. O adesivo de união foi a resina epoxida *Epothin*. Após 24 horas de cura, as secções foram desbastadas por polimento com lixas *Micromesh* de 1200 e 2500 de granulometria até terem cerca de 0,03 mm de espessura.

## 2. Pós

### 2.1. Pós agregados



Figura 6: Pó agregado (Amostra Az100-341).

Preparação: Com o auxílio de uma serra de fio de diamante removeu-se de cada fragmento cerca de 6 g de amostra. Nos dois fragmentos que possuíam vidrado, este foi removido primeiro com uma lixa da *Dremmel*. As amostras obtidas, após terem sido lavadas e secas a 90° C na estufa, foram colocadas dentro de um saco plástico de polietileno, individualmente, e partidas em pequenos fragmentos com um martelo. Para a moagem foi utilizado um moinho de pilão *Retsch RM200* com um almofariz de ágata durante 5 minutos (Fig. 6). Antes da análise por DRX, o pó é levemente prensado para não favorecer uma orientação preferencial das partículas.

### 2.2. Pastilhas

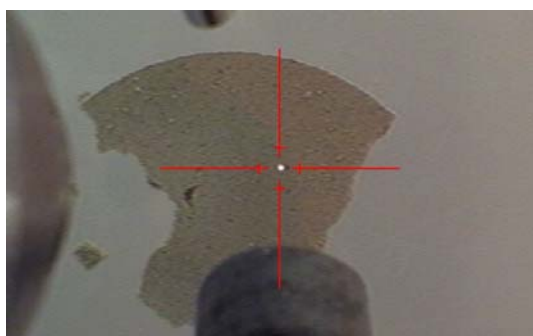


Figura 7: Imagem de topo da pastilha (Amostra Az100-335), observada através da câmara acoplada ao equipamento de µFRX

Preparação: A partir do mesmo pó homogêneo preparado para a análise por DRX, foram também produzidas pastilhas de pó comprimido (Fig. 7) com cerca de 500 mg. Para tal, foi utilizada uma prensa de alta pressão *Specac*, sujeitando o pó a uma pressão de 10 toneladas durante 5 minutos.



## Anexo C: Resultados das Análises Textural, Mineralógica e Química

### Anexo C.1: Resultados da Análise Textural

Tabela 3: Resultados da análise textural das amostras medievais, realizada através da observação à vista desarmada, à lupa binocular, microscopia petrográfica e tratamento de imagem do software Adobe Photoshop®.

Grão muito fino = inferior a 0,1mm (<100µm); Grão fino = 0,1mm-0,33mm (100µm-330µm); Grão pequeno = 0,33mm-1mm (330µm-1000µm); Grão médio = 1mm-3,3mm (1000µm-3300µm); Grão grosseiro = 3,3mm-10mm (3300µm-10000µm)

MEDIEVAIS											
Nº	Pasta Cerâmica (Componente Plástica)					Inclusões (Componente não-plástica)					
	Acabamento da superfície	Coesão	Cor	Textura	Porosidade	%	Orientação	Distribuição	Tamanho	Geometria	Número de cores observadas
Az100 - 335	Alisamento grosseiro	Pouco coesa	Amarelada	Homogénea	Baixa	40%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão fino	sub rolado	5
Az100 - 336	Alisamento grosseiro	Muito coesa	Bege	Homogénea	Baixa	50%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão muito fino a pequeno	sub rolado anguloso	7
Az100 - 337	Alisamento	Muito coesa	Gama de laranjas e castanhos	Homogénea	Média/Baixa	30%	Paralelo à base	Heterogénea	Grão muito fino a pequeno	sub rolado	8
Az100 - 338	Alisamento	Coesa	Esverdeada	Heterogénea	Média/Baixa	40%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão muito fino a pequeno	sub rolado	4
Az100 - 339	Alisamento	Muito coesa	Laranja	Homogénea	Baixa	60%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão muito fino a pequeno	sub rolado	7
Az100 - 340	Alisamento	Muito coesa	Laranja	Heterogénea	Baixa	60%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão muito fino a médio	sub rolado	7
Az100 - 341	Alisamento com incisões	Muito coesa	Cinza escura com núcleo castanho	Heterogénea	Baixa	50%	Ligeiramente diagonal	Homogénea	Grão fino a médio	sub rolado anguloso	7
Az100 - 342	Alisamento	Muito coesa	Gama de castanhos	Homogénea	Baixa	40%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão fino	sub rolado	9
Az100 - 343	Vidrado verde	Muito coesa	Bege	Homogénea	Média/Baixa	60%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão fino a pequeno	sub rolado	9
Az100 - 344	Vidrado verde	Muito coesa	Laranja	Homogénea	Baixa	50%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão fino a pequeno	sub rolado	8

Tabela 4: Resultados da análise textural das amostras modernas, realizada através da observação à vista desarmada, à lupa binocular, microscopia petrográfica e tratamento de imagem do software Adobe Photoshop®.

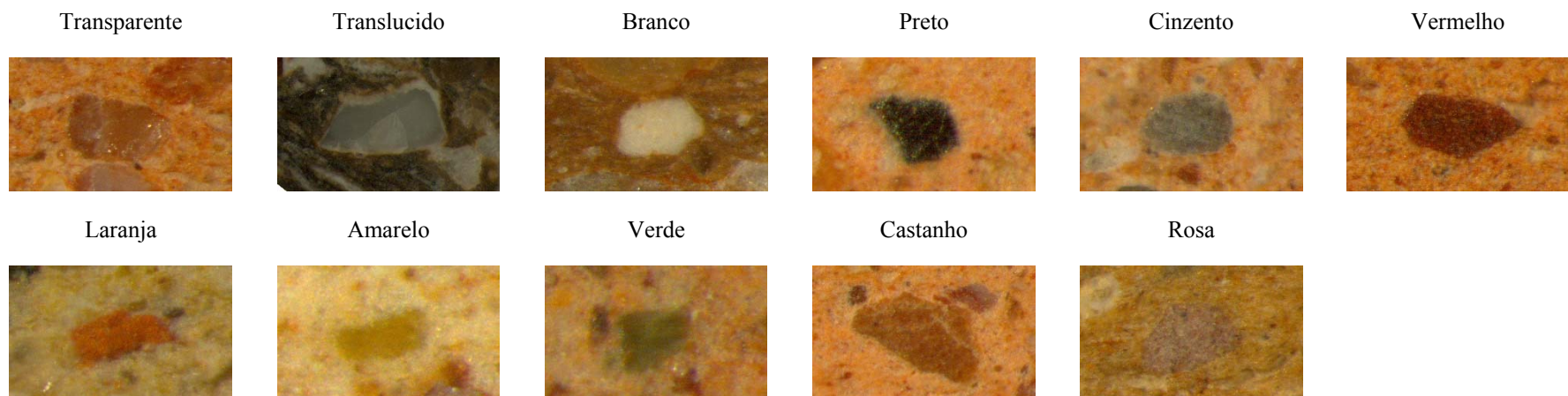
Grão muito fino = inferior a 0,1mm (<100µm); Grão fino = 0,1mm-0,33mm (100µm-330µm); Grão pequeno = 0,33mm-1mm (330µm-1000µm); Grão médio = 1mm-3,3mm (1000µm-3300µm); Grão grosseiro = 3,3mm-10mm (3300µm-10000µm)

MODERNAS											
Nº	Pasta Cerâmica (Componente Plástica)					Inclusões (Componente não-plástica)					
	Acabamento da superfície	Coesão	Cor	Textura	Porosidade	%	Orientação	Distribuição	Tamanho	Geometria	Número de cores observadas
Az6 - 252	Alisamento com incisões	Muito coesa	Gama de bege e laranja	Homogénea	Baixa	60%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão muito fino a fino	sub rolado anguloso	6
Az6 - 253	Alisamento com incisões	Muito coesa	Bege	Homogénea	Baixa	70%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão muito fino a pequeno	sub rolado anguloso	9
Az6 - 254	Alisamento	Muito coesa	Laranja	Homogénea	Média/Baixa	60%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão muito fino a fino	sub rolado anguloso	6
Az6 - 255	Alisamento com incisões	Muito coesa	Laranja	Homogénea	Baixa	50%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão muito fino a fino	sub rolado	8
Az6 - 256	Alisamento	Muito coesa	Laranja	Homogénea	Baixa	50%	Sem orientação definida	Homogénea	Grão muito fino a pequeno	sub rolado anguloso	8
Az6 - 257	Alisamento com incisões	Muito coesa	Castanha	Heterogénea	Média/Baixa	60%	Diagonal	Heterogénea	Grão fino a médio	sub rolado	9
Az6 - 258	Alisamento grosseiro	Muito coesa	Castanha escura	Homogénea	Média/Baixa	40%	Paralelo à base	Homogénea	Grão muito fino a pequeno	sub rolado	7

Tabela 5: Cores das inclusões identificadas em cada amostra através da observação à lupa binocular.

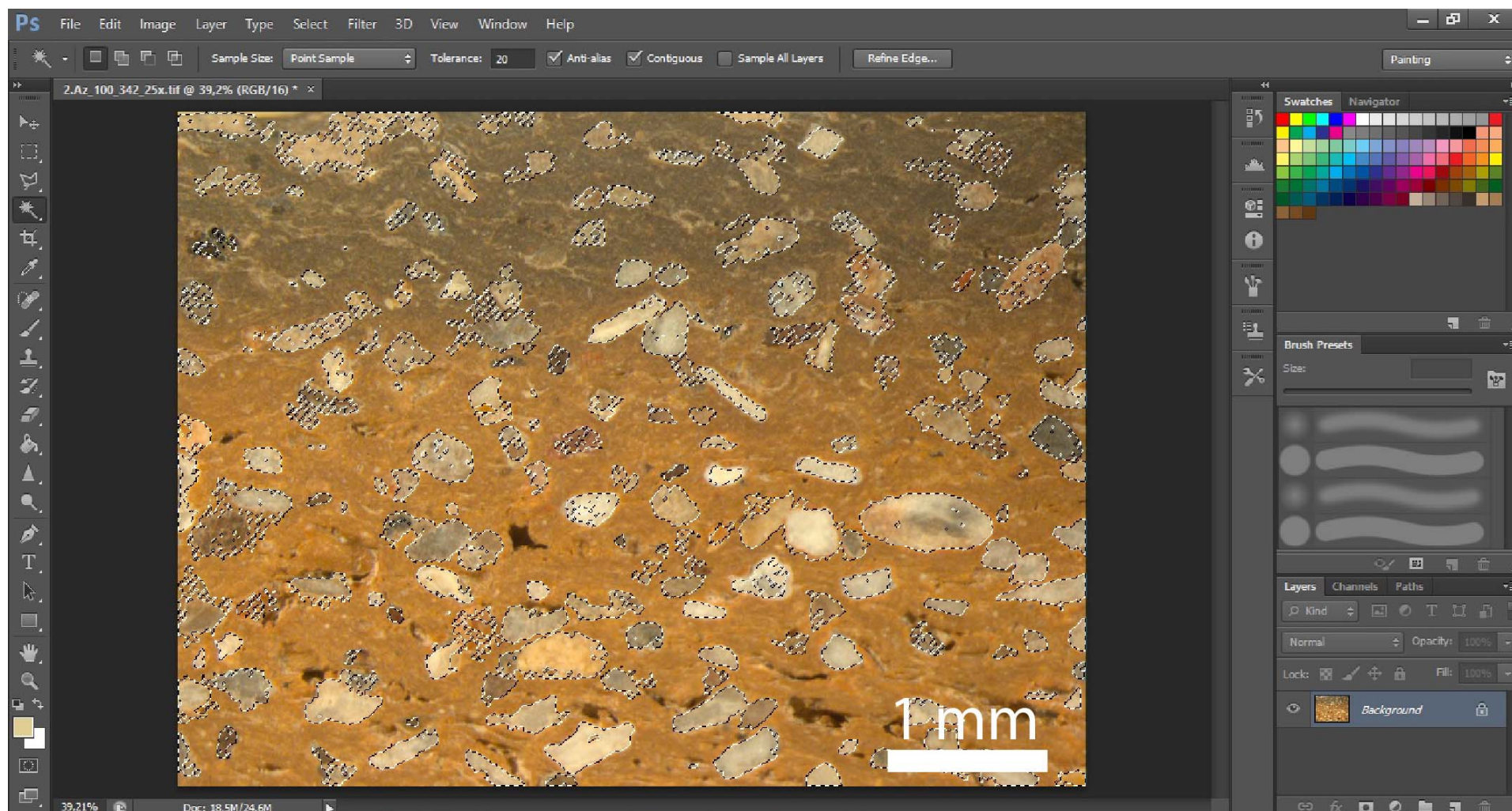
	Total											
	Transparente	Translucido	Branco	Preto	Cinzeno	Vermelho	Laranja	Amarelo	Verde	Castanho	Rosa	
Az100-335		x	x	x			x			x		5
Az100-336	x	x	x	x		x	x		x			7
Az100-337		x	x	x		x	x	x		x	x	8
Az100-338	x	x	x				x					4
Az100-339	x	x	x	x		x		x	x			7
Az100-340	x	x	x	x		x		x		x		7
Az100-341	x	x	x			x	x	x		x		7
Az100-342	x	x	x		x	x	x	x	x	x		9
Az100-343	x		x	x	x	x	x	x	x		x	9
Az100-344	x	x	x	x	x	x		x		x		8
Az6-252	x	x	x	x		x		x				6
Az6-253	x	x	x	x	x	x	x	x		x		9
Az6-254	x	x	x	x			x	x				6
Az6-255	x	x	x	x	x	x	x	x				8
Az6-256	x	x	x	x	x	x		x		x		8
Az6-257	x	x	x	x	x	x	x	x			x	9
Az6-258	x	x	x	x	x			x		x		7
<b>Total</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>14</b>	<b>8</b>	<b>13</b>	<b>11</b>	<b>14</b>	<b>4</b>	<b>9</b>	<b>3</b>	

Tabela 6: Imagem de um grão representativo de cada uma das cores identificadas nas amostras





### *Determinação de percentagem de inclusões - Análise digital das microfotografias com o software Adobe Photoshop®*



*Figura 8: Determinação da quantidade percentual de inclusões através do programa Adobe Photoshop®.*

*Tendo em conta que o número total de píxeis da imagem representa 100%, é possível estimar a percentagem das zonas seleccionadas, referentes às inclusões, através de uma simples proporção. Neste processo consideraram-se inclusões não-plásticas aquelas cujo tamanho era superior a 0,01mm.*



## Anexo C.2: Resultados da Análise Mineralógica

Tabela 7: Estruturas cristalinas presentes nas amostras medievais e modernas com a indicação das técnicas analíticas que permitiram a sua identificação. R (microscopia Raman), DRX (difração de raios X), MP (microscópio petrográfico)

	Nº	Minerais Identificados								
		Quatzo	Feldspatos	Oxi-Hidroxidos de Ferro	Piroxenas	Filossilicatos	Calcite	Gehlenite	Minerais Opacos	Negro de carvão
Medievais	Az100 – 335	DRX, R, MP	DRX	DRX, MP	DRX, R		DRX	DRX	MP	R
	Az100 – 336	DRX, R, MP	DRX	DRX, R	DRX		DRX, R	DRX	MP	
	Az100 – 337	DRX, R, MP	DRX	DRX, R, MP			DRX, R	DRX	MP	R
	Az100 – 338	DRX, R, MP	DRX	DRX	DRX, R	DRX	DRX, R	DRX	MP	
	Az100 – 339	DRX, R, MP	DRX	DRX, R	DRX		DRX, R	DRX	MP	
	Az100 – 340	DRX, R, MP	DRX	DRX, R, MP			DRX, R	DRX	MP	
	Az100 – 341	DRX, R, MP	DRX, MP	DRX, R		DRX	DRX, R	DRX		
	Az100 – 342	DRX, R, MP	DRX, MP	DRX, R, MP		DRX	DRX, R			R
	Az100 – 343	DRX, R, MP	DRX, MP	DRX, MP	DRX		DRX, R	DRX	MP	R
	Az100 – 344	DRX, R, MP	DRX, MP	DRX, R	DRX		DRX, R	DRX	MP	
Modernas	Az6 – 252	DRX, R, MP	DRX, R, MP	DRX, R, MP	DRX, R		DRX	DRX	MP	
	Az6 – 253	DRX, R, MP	DRX	DRX, R	DRX, R		DRX, R	DRX	MP	
	Az6 – 254	DRX, R, MP	DRX	DRX, R, MP	DRX		DRX, R	DRX	MP	
	Az6 – 255	DRX, R, MP	DRX, R, MP	DRX, R, MP		DRX	DRX, R		MP	R
	Az6 – 256	DRX, R, MP	DRX, MP	DRX, R, MP		DRX	DRX, R		MP	R
	Az6 – 257	DRX, R, MP	DRX, MP	DRX,		DRX	DRX, R			R
	Az6 – 258	DRX, R, MP	DRX, MP	DRX		DRX	DRX, R			R

- Feldspatos Potássicos podem ser: **Microclina** e **Ortóclase** (ambos presentes em apenas uma amostra que é a Az100-342 e apenas ortóclase na Az6-255 )
- Plagioclases (que são feldspatos calcossódicos) podem ser: principalmente a **Anortite**, para além da **Albite** presente em apenas uma amostra (Az100-342)
- Outros feldspatos podem ser: **Analcite** (presente em apenas 3 amostras que são Az100-335, Az100-336 e Az100-338)
- Filossilicatos podem ser: **Moscovite** (grupo das micas), **Ilite** (grupo das argilas)
- Oxi-hidroxidos de Ferro podem ser: **Goethite**, **Hematite** e **Magnetite**
- Piroxenas podem ser: sobre tudo **Diópsido**, para além de **Augite** em apenas uma amostra (Az100-335)

## Espectros referentes aos principais minerais identificados por Microscopia Raman

### VALORES REFERÊNCIA <sup>[1-5]</sup>



#### Hematite

Número de onda da banda (cm <sup>-1</sup> )	Assinatura
224 cm <sup>-1</sup>	Modo de rede
291 cm <sup>-1</sup>	δ (Fe-O)
407 cm <sup>-1</sup>	δ (Fe-O)
610 cm <sup>-1</sup>	ν (Fe-O)
1315 cm <sup>-1</sup>	

#### Magnetite

Número de onda da banda	Assinatura
490 cm <sup>-1</sup>	ν (Fe-O)
668 cm <sup>-1</sup>	δ (Fe-O)

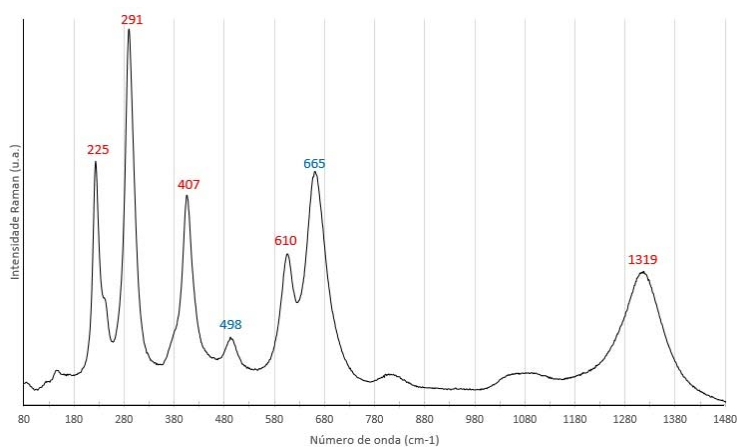


Figure 9: Espectro Raman com as vibrações da hematite (vermelho) e da magnetite (azul) assinaladas.

#### Quartzo

Número de onda da banda	Assinatura
128 cm <sup>-1</sup>	ν (Si-O-Si)
206 cm <sup>-1</sup>	Modo de rede
466 cm <sup>-1</sup>	ν (Si-O-Si)

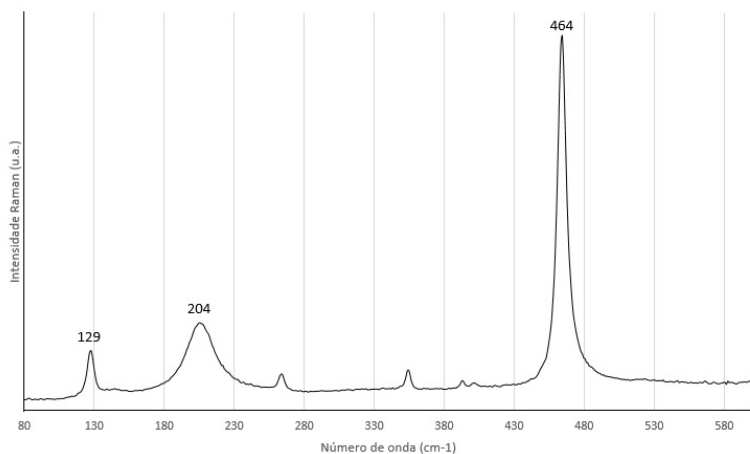


Figure 10: Espectro Raman com as vibrações do quartzo assinaladas.

#### Calcite

Número de onda da banda	Assinatura
157 cm <sup>-1</sup>	Modo de rede
281 cm <sup>-1</sup>	Modo de rede
711 cm <sup>-1</sup>	δ (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
1085 cm <sup>-1</sup>	ν (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )

#### Negro de Carbono

Número de onda da banda	Assinatura
1340 cm <sup>-1</sup>	ν (C-C)
1595 cm <sup>-1</sup>	ν (C-C)

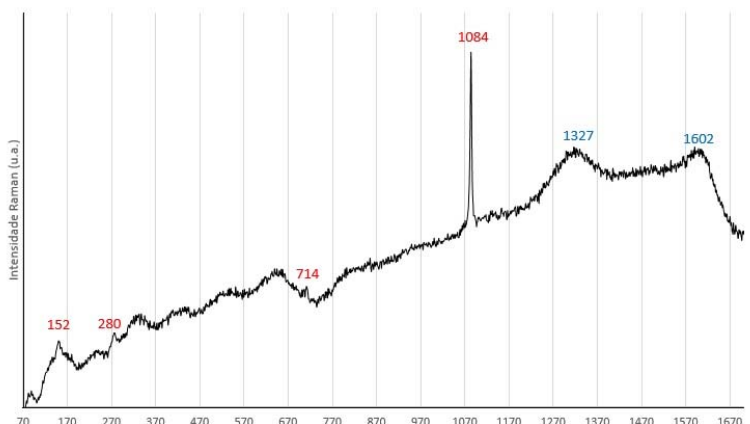


Figure 11: Espectro Raman com as vibrações da calcite (vermelho) e negro de carbono (azul) assinaladas.

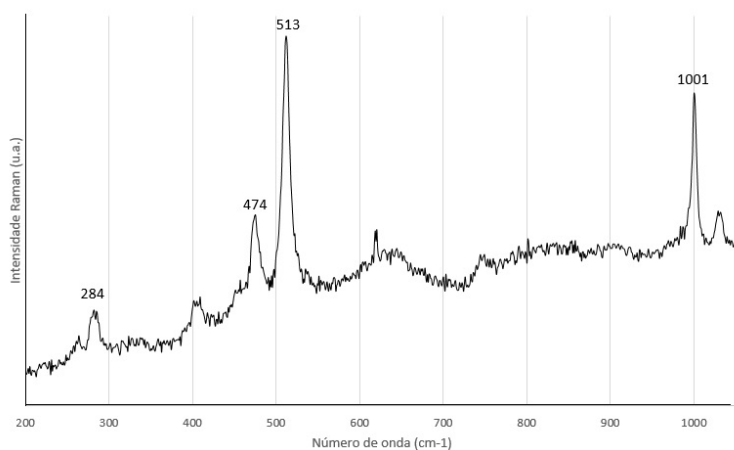


Figure 12: Espectro Raman com as vibrações do feldspato assinaladas.

### Feldspato

Número de onda da banda (cm <sup>-1</sup> )	Assinatura
285 cm <sup>-1</sup>	v (K,Al, Na-O)
2 picos entre os 450 e os 515 cm <sup>-1</sup>	v (Si-O-Si)
1001 cm <sup>-1</sup>	v (Si-O)

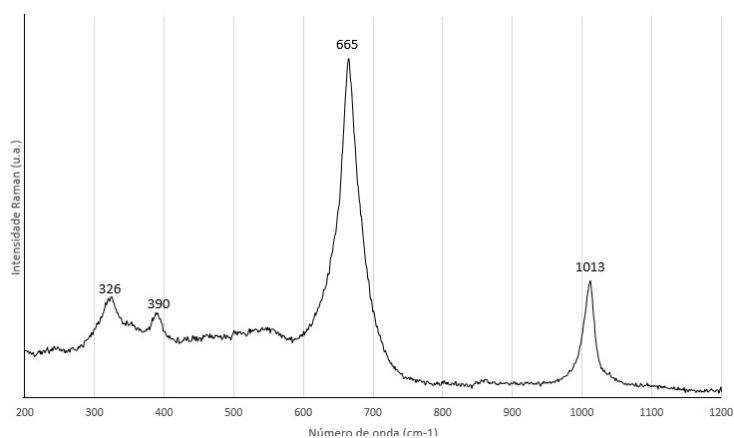


Figure 13: Espectro Raman com as vibrações da piroxena assinaladas.

### Piroxena

Número de onda da banda (cm <sup>-1</sup> )	Assinatura
360	v (Ca-O)
393	v (Mg-O)
665	δ (Si-O-Si)
1010	v (Si-O)

Tabela 8: Fórmulas químicas dos minerais identificados [6].

Mineral	Fórmula Química
Albite	Na <sub>1.0-0.9</sub> Ca <sub>0.0-0.1</sub> Al <sub>1.0-1.1</sub> Si <sub>3.0-2.9</sub> O <sub>8</sub>
Analcite	Na <sub>0.1-0.0</sub> Al <sub>1.9-2.0</sub> Si <sub>2.1-2.0</sub> O <sub>8</sub>
Anortite	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Augite	(Ca, Na)(Mg, Fe, Al, Ti)(Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Calcite	CaCO <sub>3</sub>
Diópsido	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Gehlenite	Ca <sub>2</sub> Al(AlSi)O <sub>7</sub>
Goetite	α-Fe <sup>3+</sup> O(OH)
Hematite	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ilite	K <sub>0.65</sub> Al <sub>2.0</sub> (Al <sub>0.65</sub> Si <sub>3.35</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>
Magnetite	Fe <sup>2+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> O <sub>4</sub>
Microclina	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Moscovite	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>
Ortoclase	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Quartzo	SiO <sub>2</sub>



### **Anexo C.3: Resultados da Análise Química dos Padrões de Argila**

*Tabela 9: Composições certificadas e obtidas por  $\mu$ FRX-DE dos padrões de argila Brick Clay e Plastic Clay.*

<b>Brick Clay*</b>			<b>Plastic Clay*</b>		
<b>%(m/m)</b>	<b>Certificada</b>	<b><math>\mu</math>FRX-DE</b>		<b>Certificada</b>	<b><math>\mu</math>FRX-DE</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20,8	21,2	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	27,02	25,5
<b>BaO</b>	0,0482	0,0520	<b>CaO</b>	0,1	0,114
<b>CaO</b>	0,23	0,20	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,0174	0,0163
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,0159	0,0170	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,69	1,66
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12,94	12,90	<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,38	3,39
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,93	2,90	<b>MnO</b>	0,015	0,0144
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52,07	52,1	<b>SiO<sub>2</sub></b>	57,01	54,9
<b>SrO</b>	0,0086	0,011	<b>SrO</b>	0,022	0,0155
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,96	0,98	<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,35	1,30

\* Padrões certificados: Brick Clay e Plastic Clay do National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Material 679 and 98b, respectivamente.



## **Anexo D: Intervenção de Conservação e Restauro de Cerâmicas Arqueológicas de Azamor**

### ***D.1: Diagnóstico e Metodologia de Intervenção***

#### *Contexto e Diagnóstico:*

Decorreu, entre 2008 e 2011, na cidade de Azamor (Marrocos), uma missão arqueológica da Direção do Património Cultural de Marrocos e do Centro de História d'Além-Mar da Faculdade de Ciências Sociais e Humanas - Universidade Nova de Lisboa, da Universidade dos Açores e da Escola de Arquitetura da Universidade do Minho. A missão arqueológica teve como principal objetivo compreender a avaliação do impacto e características da presença portuguesa em Azamor, nomeadamente na zona ribeirinha, no antigo complexo palatino e numa das principais estruturas portuguesas (Baluarte do raio), permitindo igualmente reconhecer a cidade islâmica pré-portuguesa [7-9]. Resultante da intervenção arqueológica foram inventariados, até ao momento, cerca de 1000 artefactos, maioritariamente cerâmicos. Uma pré-seleção dos objetos cerâmicos foi transportada para Fez, para a sede da Direção Regional da Cultura. Aqui foram selecionadas 54 peças com base na sua importância histórico-arqueológica, representatividade e singularidade. A intervenção de Conservação e Restauro, teve em vista a preservação do espólio e a preparação das peças para figurarem em exposições, tanto em Marrocos, como em Portugal. Foi coordenada pela Dra. Margarida Santos, conservadora-restauradora do Museu Nacional de Arqueologia (Lisboa, Portugal).

As peças chegaram a Fez embrulhadas em jornal, dentro de caixas de cartão. A sala fornecida para o trabalho não possuía qualquer tipo de controlo ambiental fosse de humidade relativa ou temperatura, e, uma vez que uma das fachadas era em vidro, a temperatura estava frequentemente mais elevada no interior da sala do que no exterior. A falta de controlo ambiental, para além do próprio clima de Marrocos, fazia com que inadvertidamente aparecessem algumas pragas. Por relato dos arqueólogos soube-se que após terem sido retiradas do solo as peças foram passadas por água e algumas delas lavadas com escovas de forma a remover a maioria das terras aderidas. Os vários fragmentos tinham sido unidos previamente pelos arqueólogos a fim de evitar a sua perda e para que fosse possível a perceção da forma dos objetos. Para tal, usaram, em alguns casos, o adesivo UHU®, um acetado de polivinil (PVAc) que já se apresentava algo amarelecido. Este adesivo, além de não ser o mais aconselhável para este tipo de intervenção por possuir uma baixa temperatura de transição vítrea (o que fornece ao adesivo uma consistência pegajosa e permite também a adesão de partículas) pode ainda, quando exposta a ambiente fechados, libertar ácido acético [10]. Em outros casos usou-se o adesivo Paraloid B72, comumente usado na união de fragmentos cerâmicos. No entanto, um dos

principais problemas associados às peças estava justamente relacionado com o uso deste adesivo. O Paraloid B72 (resina acrílica termoplástica – copolímero de metilacrilato e etilmetacrilato) é um adesivo bastante estável e bem estudado mas possui uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $40^{\circ}\text{C}$  [11]. Ora em Marrocos, principalmente durante o Verão, é comum que as temperaturas atinjam valores superiores a  $40^{\circ}\text{C}$  como aconteceu durante o tempo de intervenção nos meses de Julho e Agosto de 2014, em que a temperatura máxima atingiu os  $43,3^{\circ}\text{C}$  e, mínima de  $31,9^{\circ}\text{C}$  (média de  $37,2^{\circ}\text{C}$ ), como se pode observar no gráfico da Fig. 14 referente às temperaturas registadas durante um mês, de dia 9 de Julho a 9 de Agosto de 2014.

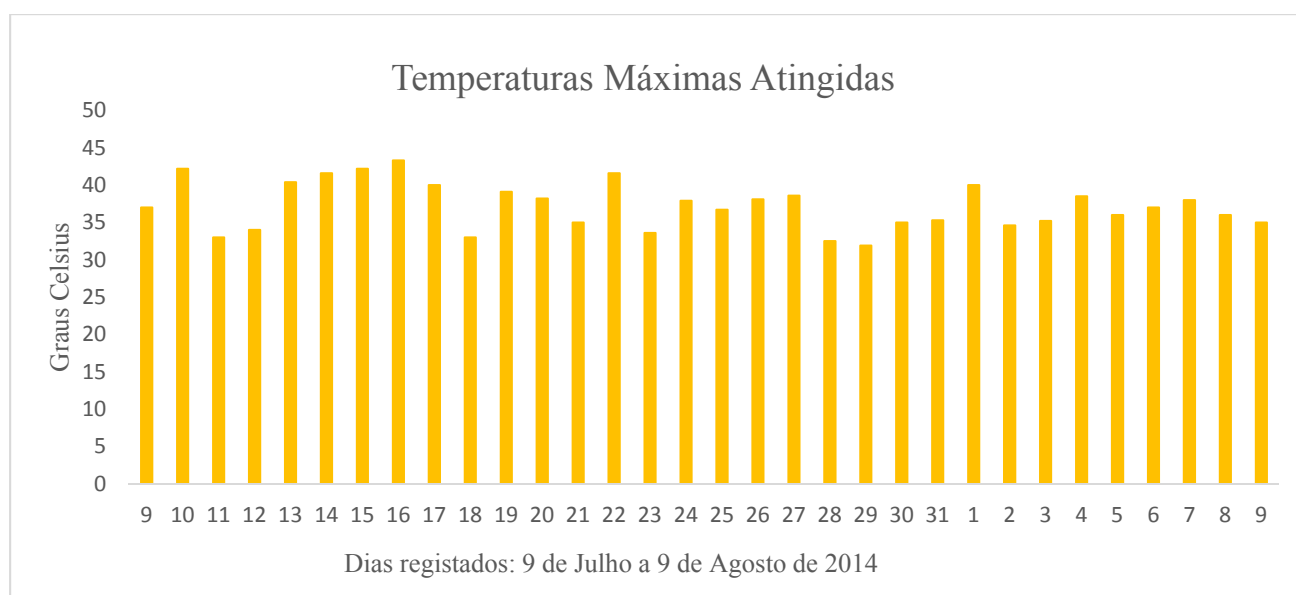


Figura 14: Temperaturas máximas atingidas em Fez de 9 de Julho a 9 de Agosto.

Nesta gama de temperaturas o Paraloid B72 vai perdendo as suas propriedades adesivas e amolecendo fazendo com que as uniões anteriormente feitas fiquem comprometidas, desalinhando-se e, desta forma, criando instabilidade na peça. Para além deste problema, as peças possuíam perda de material, várias lacunas e esbeaçadelas e fissuras, patologias comuns em peças arqueológicas.

Embora tivessem sido lavadas pelos arqueólogos, as peças apresentavam ainda restos de sedimentos e outro tipo de incrustações de natureza diversa (metálicas, terrosas, deposição de fuligem) fortemente aderidas às superfícies. Também eram observáveis manchas acastanhadas, esbranquiçadas e esverdeadas na superfície, umas vezes na interior, outras na exterior.

Poucos foram os casos em que, nas peças com vidro, se observou destacamento do mesmo. Contudo, muitas vezes os vidrados apresentavam iridescências e camadas algo baças indicadoras de um processo de degradação do vidro.



## *Metodologia de Intervenção*

**Registo Fotográfico Inicial (Fig. 15):** Depois de ter sido montado o laboratório e selecionadas as peças para intervenção, estas foram medidas, pesadas e feito o registo fotográfico antes da intervenção. Para tal usou-se uma câmara fotográfica *Canon ESO 600D* com uma lente *EFS 18-55mm* e Macro *0.25mm/0.8ft* sobre um fundo cinzento, recorrendo também a uma escala *QP Card* de 15cm. Dentro da sala disponibilizada improvisou-se o estúdio procurando uma zona onde a luz fosse o mais homogênea possível e onde não houvesse sombras.



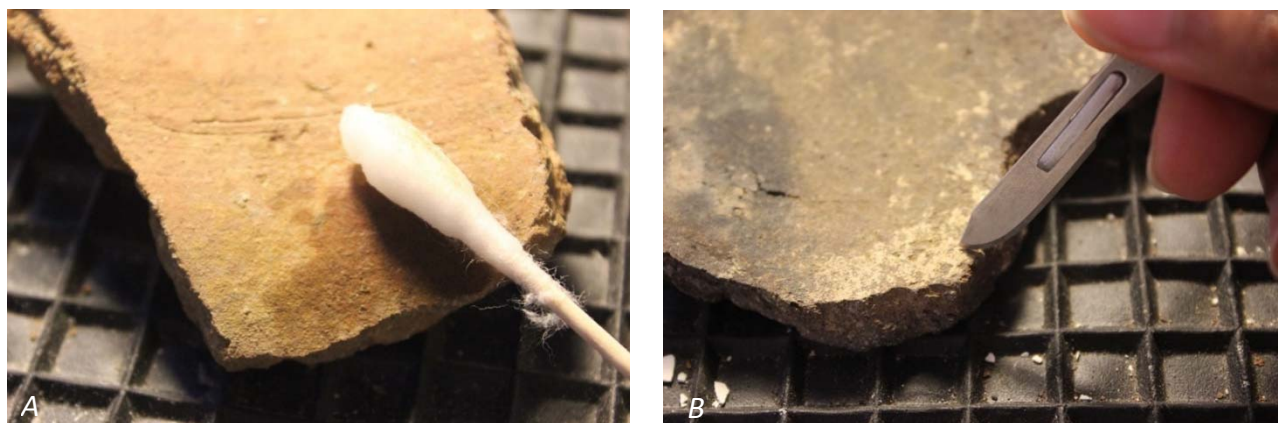
*Figura 15: Registo Fotográfico Inicial.*

**Separação dos Fragmentos (Fig. 16):** Todas as peças cujas montagens se apresentavam deficientes, foram separadas. Para tal, usaram-se pachos de algodão (as tiras foram cortadas com tesoura para minimizar fibras soltas e teve-se particular atenção ao tipo de algodão a usar garantindo que este tivesse uma matriz cruzada) embebidos em acetona PA (pró-análise) sobre as linhas de fratura e colocaram-se as peças dentro de sacos de polietileno selados de forma a criar uma atmosfera saturada em acetona para, deste modo, facilitar a separação. Uma vez que este processo pode ser prejudicial para o ser humano, tendo em conta a toxicidade da acetona, recorreu-se a uma zona arejada na ausência de uma hote.



*Figura 16: Separação dos Fragmentos.*

**Limpeza dos Fragmento (Fig. 17):** Esta limpeza inicial foi feita por via húmida e mecânica com vista a que as peças ficassem livres de vestígios de terra e outras manchas. Para a limpeza por via húmida usaram-se sobretudo cotonetes de algodão e uma solução de água desionizada e etanol numa proporção de 1:1. Na limpeza por via mecânica, recorreu-se ao bisturi e agulha para chegar a recantos mais pequenos e delicados onde as concreções subsistissem.



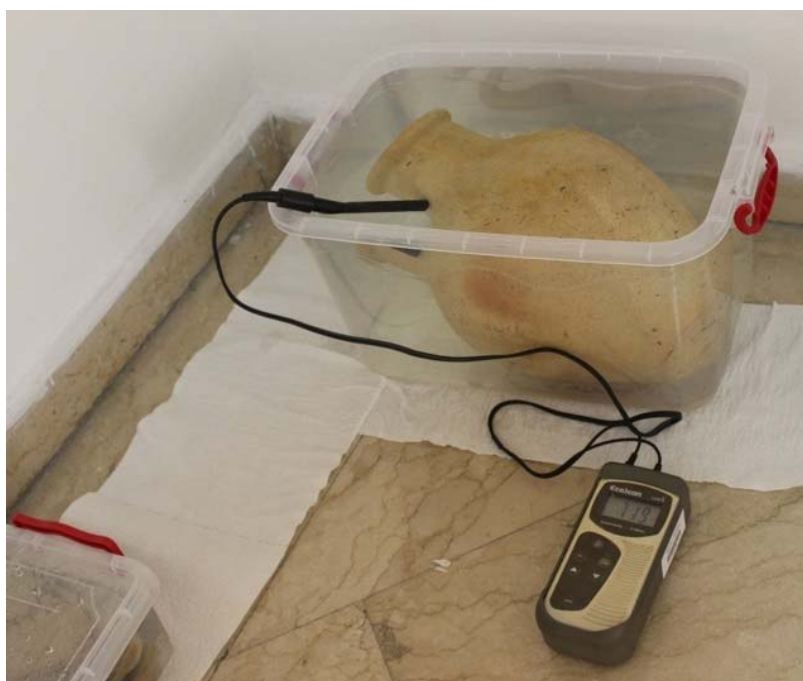
*Figura 17: Limpeza dos fragmentos. A) por via húmida e B) por via mecânica.*

Em algumas peças foi possível observar, após a separação dos fragmentos, uma mancha que consistia numa espécie de linha de maré ao longo das linhas de fratura (Fig. 18). Pensa-se que esta mancha seja devida ao adesivo anteriormente aplicado pelos arqueólogos sem ter sido feita uma previa proteção das fraturas, além de ter sido usado um adesivo impróprio para o caso e que acabou por perder as suas propriedades. Esta mancha foi de difícil remoção em alguns casos mas, na maioria, não foi possível removê-la, o que se verificou através da submersão em acetona de alguns pequenos fragmentos. Posteriormente foram feitos testes com outro tipo de solventes (tolueno e álcool isopropílico), mas as manchas permaneceram.



*Figura 18: Linha de maré ao longo da linha de fratura de alguns fragmentos.*

**Dessalinização (Fig. 19):** Uma vez que as peças exumadas de terrenos salinos têm tendência a apresentar sais no interior das pastas e, tendo também em conta que Azamor é uma cidade costeira, podia suspeitar-se que as peças em tratamento pudessem estar contaminadas. Outro fator que levou a essa suspeita teve a ver com a presença de algumas manchas na superfície das peças. Assim decidiu-se por precaução fazer testes de dessalinização. Os testes de dessalinização foram feitos tendo em conta os períodos cronológicos das peças e os diferentes sítios de onde as peças tinham sido exumadas. Fez-se o teste (que basicamente consistiu em submeter uma peça estável ao processo de dessalinização durante um dia) a uma peça de cada um dos 8 grupos formados consoante o local de proveniência das peças (sondagens). Dos 8 grupos, 5 acusaram a presença de sais no interior e a esses foi feito o processo de dessalinização, tendo em conta o tempo e recursos disponíveis (ver exemplo de processo de dessalinização de uma peça em D.2).



*Figura 19: Dessalinização de uma peça cerâmica recolhida em Azamor em banho estático de água destilada.*

**Preparação de Adesivos (Fig. 20):** Uma vez bem secas, era preciso proceder à consolidação de fissuras e vidrados, proteção de fraturas e união dos fragmentos das peças. Para isso foi necessário proceder à preparação do consolidante/adensivo adequado a cada caso. Para a consolidação de fissuras e vidrados, proteção de fraturas e para a criação dos filmes usados na marcação do número de inventário a tinta-da-china, foi usado o Paraloid B-72 dissolvido em etanol a 5%, 10% e 20% (p/V) respetivamente (por exemplo, para conseguir uma concentração de 5% (p/V), junta-se 5 g de Paraloid



a 100 ml de solvente). Razão para a escolha: O Paraloid B-72 tem vindo a ganhar uma grande variedade de aplicações em vários campos pelas boas propriedades químicas, físicas e mecânicas que apresenta, adequando-se a vários materiais. O Paraloid B-72 apresenta diversas qualidades nomeadamente o facto de apresentar boa resistência à radiação luminosa, não tendo um índice de amarelecimento elevado e boa reversibilidade <sup>[11-12]</sup>. O adesivo escolhido para a união dos fragmentos foi o Paraloid B-44, pois este apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $60^{\circ}\text{C}$  <sup>[14]</sup>, ao contrário do Paraloid B-72, cuja  $T_g$  é  $40^{\circ}\text{C}$  <sup>[10]</sup>. O Paraloid B-44, também ele uma resina acrílica termoplástica como o Paraloid B-72, tem no entanto a particularidade de ser ligeiramente mais rígido. É reversível, tendo como principal solvente a acetona e possui bastante resistência ao amarelecimento <sup>[15]</sup>. Este foi preparado a 50% (p/V) numa mistura de acetona:etanol (5:3).

O uso do etanol como solvente teve como principal razão o facto de este solvente apresentar menor volatilidade do que a acetona, característica importante dadas as condições meteorológicas em Marrocos, onde o calor causaria uma evaporação muito mais acelerada do que em zonas com temperaturas mais amenas. O Paraloid apresentou-se solúvel em etanol ao contrário do que seria de esperar (visto que a literatura nos dá a informação que o solvente para o Paraloid é a acetona <sup>[13][16]</sup>, facto que se poderá ter sido favorecido pelas elevadas temperaturas. Apesar de ter sido usada uma mistura de solventes, a preparação dos Paraloides foi feita conforme a proposta de Stephen Koob para a preparação de Paraloid B-72 em acetona <sup>[12]</sup>.

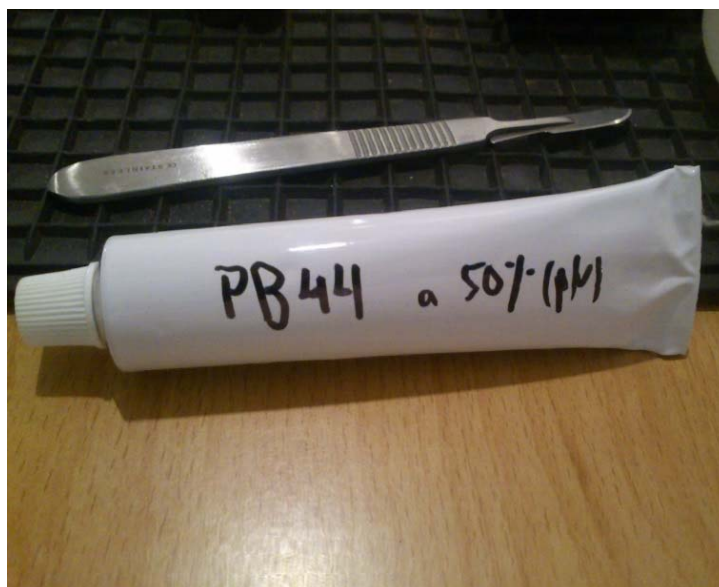


Figura 20: Preparação de adesivo de Paraloid B44.

**Consolidações e Proteções (Fig. 21):** Foram feitas consolidações às fissuras encontradas nas peças usando Paraloid B-72 a 5% (p/V) e, num caso particular, ao vidrado de uma peça que se estava a destacar.

Foi feita a proteção de todas as fraturas, criando uma camada de adesivo na linha de fratura, auxiliando desta forma no preenchimento dos poros da pasta. Esta selagem contribui para uma melhor união dos fragmentos e evita que o adesivo de união penetre/difunda na pasta cerâmica. Foi também protegido o resíduo carbonizado presente dentro de uma das peças, mais precisamente um cachimbo cerâmico, por constituir uma prova histórica de utilização deste artefacto. Também foi protegida uma concreção metálica presente no exterior de um outro cachimbo cerâmico. Todas estas proteção foram feitas com Paraloid B-72 a 5% e 10% (p/V).



Figura 21: Consolidações e Proteções. A) proteção de linha de fratura e B) consolidação de resíduo carbonizado num cachimbo.

**União de Fragmentos (Fig. 22):** Nesta operação utilizou-se o Paraloid B-44 a 50% (p/V), como já referido. Para garantir que as linhas de fratura não se desalinhavam durante o tempo de secagem do adesivo, recorreu-se a fita adesiva de papel aplicada perpendicularmente às linhas de união e em alguns casos foram também utilizados grampos. Uma vez a peça bem colada era feita a remoção dos grampos, fitas adesivas e excessos de adesivo. Para a remoção dos excessos de adesivo usou-se um pincel embebido em acetona, para além de bisturi e agulha em casos mais pormenorizados.



Figura 22: União de Fragmentos.

**Integração Volumétrica e Cromática (Fig. 23):** Uma vez que se tinha optado, juntamente com os arqueólogos, pela intervenção mínima nas peças, raros foram os casos em que se efetuou a integração volumétrica e cromática. Esta apenas foi efetuada em 9 peças por apresentarem instabilidade estrutural depois de unidos os fragmentos. Nas integrações volumétrica utilizou-se como material de preenchimento o gesso de dentista *Kromopyro 4* da *LASCOD*, cujo componente principal é sulfato de cálcio hemidratado (contendo meia mole de água por mole do composto que forma o hidrato) ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ). Para a integração cromática foram usadas tintas acrílicas e feitos testes de cor adequando a tonalidade à cor da peça.



*Figura 23: Várias etapas da integração volumétrica e cromática.*

**Marcação do Número de inventário (Fig. 24):** Embora as peças já possuíssem número de inventário anteriormente marcado pelos arqueólogos, este teve de ser removido para se proceder à intervenção de conservação e restauro. A última fase de intervenção foi então voltar a marcar o número de inventário na peça desta vez num local o mais discreto possível de maneira a que não ficasse em evidência durante a exposição. A marcação foi feita com tinta-da-china preta aplicada entre dois filmes de Paraloid B-72 a 20% (p/V).



*Figura 24: Marcação do número de inventário.*



**Registo Fotográfico Final (Fig. 25):**

*A*



*B*



*C*



*D*



Figura 25: Aspectos de algumas peças de Azamor antes e depois da intervenção de conservação e restauro em Fez-Marrocos em que: A)Az100-013, B)Az6-109, C) Az100-324 e D) Az6-196.

Após estarem concluídas, as peças foram fotografadas novamente, tentando-se reproduzir as mesmas condições de luminosidade inicial. A Fig. 25A diz respeito a uma peça que apenas sofreu intervenção de limpeza; a Fig. 25B a uma peça que estava desmontada, sendo impercetível a sua forma; a Fig. 25C a uma peça que sofreu integração volumétrica e cromática; e a Fig. 25D a uma peça dessalinizada e que representa o tratamento efetuado na maioria dos caos. Nesta peça, em particular, embora as diferenças não sejam muitas a olho nu, a peça foi desmontada, limpa, dessalinizada, foi feita a consolidação de fissuras e proteção de fraturas e por fim foram de novo unidos todos os fragmentos.

**Acondicionamento (Fig. 26):** Por fim as peças foram devidamente acondicionadas utilizando plástico-bolha para as envolver, o que confere e garante mais estabilidade e proteção durante a manipulação e/ou transporte, e colocadas em caixas de cartão devidamente identificadas.



Figura 26: Acondicionamento. A) Peça envolta em papel plástico-bolha e B) Caixa de cartão com peças acondicionadas.



## D.2: Exemplo do Processo de Dessalinização de uma Peça

As peças eram muitas, o tempo e recursos de água era escassos mas, ainda assim, optou-se por fazer a dessalinização como forma de prevenção. O processo de dessalinização começou submergindo cada peça numa quantidade fixa de água desionizada adquirida em Marrocos, e que apresentava uma condutividade de 138.0 $\mu$ S, ao invés do valor perto de 0 (zero) como esperado. Por essa razão, este valor teve de ser sempre subtraído ao valor de condutividade registado na medição de sais diária. A troca de água foi feita todos os dias por volta da mesma hora para poder ser feito o cálculo da quantidade de sais libertado por dia. Quando os valores se apresentavam suficientemente baixos ou não se registavam grandes diferenças na libertação diária de sais, era interrompido o processo de dessalinização e colocada a peça a secar. Na Tabela 10 apresenta-se a ficha de dessalinização da peça Az6-165 (Fig. 27).

Tabela 10: Tabela de dessalinização referente à peça Az6-165

Peça	
Identificação:	Vasinho (Az6-165)
Peso da peça:	221 gramas

Água Desionizada	
Condutividade:	138 $\mu$ S/cm
Volume*:	0,43 litros

Dia	Hora	$\mu$ S/cm	$\frac{\mu\text{S/cm} \times \text{Volume (l)}}{\text{Peso da peça (g)}}$
19/07/2014	17:53	Início do processo	
20/07/2014	18:00	2710	5,0
21/07/2014	17:54	801	1,2
22/07/2014	18:00	479	0,6

\*Volume necessário para cobrir de água a peça.



Figura 27: Vasilho (Az6-165)



## Referências Bibliográficas Usadas nos Anexos

- [1] MONTAGNER, C.; SANCHES, D.; PEDROSO, J.; MELO, M.; VILARIGUES, M. (2013). *Ochres and Earths: Matrix and Chromophores Characterization of 19th and 20th Century Artista Material*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectrometry 103, pp. 409-416.
- [2] SHEBANOVA, O. (2003). *Raman Spectroscopic Study of Magnetite (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): A New Assignment for the Vibrations Spectrum*, Journal of solid state chemistry, 174 (2), pp. 424-430.
- [3] PINE, A.; TANNENWALD, P. (1969). *Temperature Dependence of Raman Linewidth and Shift in  $\alpha$ -Quartz*, APS Journal, Physical Review Letters, Rev. 178, Issue 3, pp. 1424.
- [4] SHIM, S.; DUFFY, T. (2001). *Raman spectroscopy of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 62 GPa*, American Mineralogist, vol 87, pp. 318-326.
- [5] HUANG, E. ; CHEN, C.; HUANG, T.; LIN, E.; XU, J. (2000). *Raman Spectroscopic Characteristics of Mg-Fe-Ca Pyroxenes*, American Mineralogist, vol 85, pp. 473-479.
- [6] ANTHONY, J.; RICHARD, A.; KENNETH, W.; MONTE, C. (2001). *Handbook of Mineralogy*, Mineral Data Publishing, Mineralogical Society of America.
- [7] TEIXEIRA, A.; KARRA, A. (2008). *Fouilles Archéologiques à Azemmour: Repport des Résultats de la Mission de 2008*, Direção do Património Cultural de Marrocos e Centro de História d'Além-Mar.
- [8] TEIXEIRA, A.; KARRA, A. (2009). *Fouilles Archéologiques à Azemmour: Repport des Résultats de la Mission de 2009*, Direção do Património Cultural de Marrocos e Centro de História d'Além-Mar.
- [9] TEIXEIRA, A.; KARRA, A. (2010). *Fouilles Archéologiques à Azemmour: Repport des Résultats de la Mission de 2010*, Direção do Património Cultural de Marrocos e Centro de História d'Além-Mar.
- [10] HORIE, C. (1999). *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coating*, Butterworth Heinemann, Oxford.
- [11] Paraloid® B-72 na Base de dados CAMEO, recurso disponível em: [http://cameo.mfa.org/wiki/Paraloid\\_B-72](http://cameo.mfa.org/wiki/Paraloid_B-72), acedido a 17 de outubro de 2014.
- [12] KOOB, S. (1986). *The use of Paraloid B-72 as an Adeshive: It's Applications for Archeological Ceramics and other Materials*, *Studies in Conservation*, International Institute for conservation of Historic and Artistic Works, 31(1).
- [13] BUYS, S.; OAKLEY, V. (1993). *Conservation and Restoration of Ceramics*, Butterworth-Heinmann, Oxford.
- [14] Paraloid® B-44 na Base de dados CAMEO, recurso disponível em: [http://cameo.mfa.org/wiki/Paraloid%C2%AE\\_B-44](http://cameo.mfa.org/wiki/Paraloid%C2%AE_B-44), acedido a 17 de outubro de 2014.
- [15] RAMAKERS, H. (2013). *Paralid B44: Studio Tests for the Recontruction of a Tang Dynasty Model of a Horse by Hanneke Ramakers*, Recent Advances in Glass, Stained-glass and Ceramics Conservation; ICOM-CC.
- [16] OAKLEY, V.; JAIN, K. (2002). *Essentials in the Care and Conservation of Historical Ceramic Objects*, Archetype Publications, London.

